



Nouvelles fonctionnalités de l'interface silicium/diélectrique pour la microélectronique

Anne Faucheux

► To cite this version:

Anne Faucheux. Nouvelles fonctionnalités de l'interface silicium/diélectrique pour la microélectronique. Matériaux. Ecole polytechnique X, 2005. Français. NNT : . tel-01259821

HAL Id: tel-01259821

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-01259821>

Submitted on 21 Jan 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : *Sciences des Matériaux*

par

Anne FAUCHEUX

Sujet

**Nouvelles fonctionnalités de l'interface
silicium/diélectrique pour la microélectronique**

Soutenue le 7 octobre 2005 devant le jury composé de :

P. LE FLOCH	Président
J.-P. BOURGOIN	Rapporteur
B. FABRE	Rapporteur
A. HALIMAOU	Examineur
P. ALLONGUE	Examineur
J.-N. CHAZALVIEL	Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au laboratoire de Physique de la Matière Condensée, à l'Ecole Polytechnique, dans le cadre d'une convention CIFRE avec STMicroelectronics. Je remercie donc Monsieur Michel Rosso, directeur du laboratoire lors de mon arrivée, ainsi que son successeur, Monsieur François Ozanam, pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire et m'avoir ainsi donnée la possibilité de réaliser ce travail.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail de thèse. Je pense tout d'abord à Monsieur Pascal Le Floch, directeur du laboratoire DCPH de l'Ecole Polytechnique, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury. Par ailleurs, je remercie Messieurs Bruno Fabre de l'Université de Rennes 1, et Jean-Pierre Bourgoïn du CEA Saclay, pour avoir jugé mon travail de thèse en qualité de rapporteur. Merci également à Messieurs Aomar Halimaoui de STMicroelectronics, et Philippe Allongue du laboratoire PMC, pour s'être intéressés à mon travail en participant au jury de thèse.

Je tiens à témoigner ici ma plus sincère reconnaissance à Jean-Noël Chazalviel qui a dirigé l'ensemble de ce travail de thèse. Au-delà de sa rigueur et de sa disponibilité, je le remercie vivement pour m'avoir fait profiter de son immense compétence scientifique. L'autonomie dont j'ai bénéficiée durant ces trois années de thèse n'aurait pu être possible sans la confiance que Jean-Noël n'a cessé de m'accorder. Sur ce point, je lui suis particulièrement reconnaissante. Je lui adresse également un grand merci pour le temps qu'il a consacré à la réalisation de la cellule infrarouge, qui nous a permis d'étudier la stabilité thermique des couches, ainsi qu'à la conception, la veille de ma soutenance, du modèle moléculaire.

J'adresse mes remerciements aux membres du groupe Electrochimie qui ont co-encadré cette thèse. Merci à Catherine Henry de Villeneuve, Philippe Allongue et François Ozanam pour les échanges scientifiques que j'ai pu avoir avec chacun d'eux. Je les remercie pour leurs conseils et leur disponibilité. Ils m'ont grandement fait profiter de leurs connaissances. Arrivés lors de ma seconde année de thèse, Catherine et Philippe m'ont transmis leur rigueur concernant la préparation des surfaces. Ceci m'a ainsi permis d'ajouter une dimension quantitative à mes résultats. Par ailleurs, je suis sensible à l'intérêt que François a

constamment porté à l'avancement de mon travail, et ce malgré ses obligations de directeur du laboratoire.

Anne-Chantal, également membre du groupe Electrochimie, a largement contribué à l'obtention des résultats présentés dans ce manuscrit. Pendant son congé de maternité, j'ai eu l'honneur de poursuivre ses travaux concernant la préparation des surfaces acides. Face à une vive controverse concernant ce sujet, notre persévérance nous a menées vers des résultats riches et sans équivoque.

Notre relation a rapidement dépassé le cadre du travail et Anne-Chantal est devenue pour moi plus qu'une simple collègue, une amie. Notre complicité quotidienne a fortement contribué au bon déroulement de ma thèse. Je regretterais sa bonne humeur et son enthousiasme à toute épreuve. Je ne la remercierai jamais assez pour tous les bons moments passés ensemble durant ces trois années (manips derrière la paillasse, petits-déjeuners dans le bureau, séances de step avec le fan-club, ...).

Je n'oublie pas Rabah sans qui je ne serais pas là aujourd'hui. Dès notre première collaboration, il m'a transmis son enthousiasme pour la recherche et m'a donné l'envie de poursuivre mon parcours dans cette voie. Je saisis aujourd'hui l'occasion de le remercier profondément à cet effet. Je lui suis par ailleurs très reconnaissante de m'avoir encadrée lors de ma première année de thèse. J'espère avoir la chance de collaborer à nouveau avec lui dans le futur.

Je voudrais exprimer particulièrement toute mon amitié à Anne et Yves, avec qui j'ai eu le plaisir de partager le bureau. Merci pour leur soutien et leur bonne humeur tout au long de ses trois années de thèse. Un petit air de Bretagne soufflait dans le bureau ... Galettes et palets bretons étaient toujours prétexte à une pause thé. Amoureux de la Bretagne, Yves était le parfait confident pour évoquer mes origines. Merci à Anne pour sa gentillesse et pour tous les services qu'elle m'a rendus au quotidien. C'est avec plaisir que j'ai travaillé à ses côtés dans notre pièce de manips.

Je remercie également Ionel Solomon pour sa bonne humeur et son répertoire de plaisanteries intarissables !

Je tiens également à remercier tous les thésards, responsables en grande partie de la bonne humeur qui règne dans ce laboratoire.

Je souhaite remercier plus particulièrement Thi Hanh pour tous les bons moments que nous avons passés ensemble. Je pense en particulier aux grignotages dans nos bureaux respectifs, à nos encouragements réciproques pour participer aux séances de sport, avec pour objectif de se sculpter un corps à la « Cindy Crawford », ...

Les moments les plus difficiles de la thèse, notamment les angoisses de la rédaction et les incertitudes de l'après-thèse, ont pu être surmontés grâce à l'entraide des dernières années. Merci à Thi Hanh, Damien, Manue, et Muriel pour leur soutien.

Un merci particulier à Lauriane pour tous les papotages que nous avons partagés. La semaine passée à Strasbourg restera un très bon souvenir.

Merci également aux thésards que j'ai côtoyé durant ces années et qui ont quitté le laboratoire pour d'autres aventures. Je pense en particulier à Anna et Samira avec qui j'ai partagé de bons moments.

Bon courage à Damien qui commence sa thèse ; ce fut un plaisir de travailler à ses côtés durant ces quelques mois. Si je devais me limiter à lui donner un unique conseil : toujours se fier aux intuitions de Jean-Noël. J'ai souvent persisté dans mes idées (ne dit-on pas « Têtu comme un breton » ?), ce qui malheureusement m'a fait perdre au final un temps précieux !

Je remercie vivement Annie, Eve, les deux Anne-Marie, Julien et Patrice pour leur gentillesse et pour tous les services qu'ils m'ont rendus.

Chacun sait qu'une thèse demande un investissement personnel conséquent. Ce projet a pu être mené à bien grâce à un équilibre trouvé auprès de ma famille et de mes amis. Je les remercie tous sincèrement pour le soutien qu'ils m'ont apporté.

Je tiens à remercier chaleureusement Fred pour m'avoir soutenue sans relâche durant ces trois années. Je le remercie pour sa patience et sa compréhension vis-à-vis du temps que nous a volé cette thèse.

<i>Introduction.....</i>	<i>5</i>
--------------------------	----------

<i>Chapitre 1 : Bibliographie - Préparation des surfaces de silicium</i>	<i>9</i>
--	----------

1- SURFACES DE SILICIUM HYDROGENEES	10
--	-----------

1- 1- Préparation des surfaces de silicium hydrogénées	10
--	----

1- 2- Choix du substrat.....	16
------------------------------	----

2- PREPARATION DES SURFACES DE SILICIUM MODIFIEES PAR DES GROUPEMENTS ORGANIQUES.....	18
--	-----------

2- 1- Procédés chimiques	20
--------------------------------	----

2- 1- 1- Hydrosilylation thermique	20
--	----

2- 1- 2- Hydrosilylation catalysée par des acides de Lewis et métaux de transition ...	20
--	----

2- 1- 3- Par réaction avec un organomagnésien ou un organolithien	21
---	----

2- 2- Procédés photochimiques : hydrosilylation photochimique	22
---	----

2- 3- Procédés électrochimiques.....	22
--------------------------------------	----

2- 3- 1- Par des réactifs de Grignard	23
---	----

2- 3- 2- Par réduction cathodique des sels de diazonium	23
---	----

<i>Chapitre 2 : Les techniques d'analyse des surfaces.....</i>	<i>25</i>
--	-----------

1- LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER	26
--	-----------

1- 1- Principe	26
----------------------	----

1- 2- Dispositif expérimental.....	27
------------------------------------	----

1- 3- Géométrie ATR	28
---------------------------	----

1- 4- Préparation des échantillons	29
--	----

1- 5- Enregistrement des spectres.....	30
--	----

1- 6- Modes de vibration des liaisons chimiques : détermination des espèces chimiques présentes dans le matériau.....	30
---	----

1- 7- Analyse quantitative des spectres.....	32
--	----

2- LA MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM)	33
2- 1- Généralités	33
2- 2- Description du fonctionnement de l'AFM	33
2- 3- Partie expérimentale	36
3- PRINCIPE DES MESURES ELECTROCHIMIQUES : MESURES DE CAPACITE EN SOLUTION	37
3- 1- Rappels sur l'interface électrolyte / semi-conducteur	37
3- 1- 1- Les semi-conducteurs	37
3- 1- 2- L'électrolyte	38
3- 1- 3- L'interface électrolyte / semi-conducteur	39
3- 2- Mesures électriques	42
3- 2- 1- Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique	42
3- 2- 2- Montage expérimental	49
3- 2- 3- Mesures C(V)	50
 <i>Chapitre 3 : Surfaces modifiées par des chaînes alkyles</i>	53
1- PREPARATION ET CARACTERISATION DES SURFACES DE SILICIUM HYDROGENEES	54
1- 1- Préparation des surfaces de silicium hydrogénées	54
1- 2- Caractérisation des surfaces de silicium hydrogénées	56
1- 2- 1- Caractérisation par AFM	56
1- 2- 2- Caractérisation par spectroscopie infrarouge	57
2- PREPARATION DES SURFACES DE SILICIUM MODIFIEES PAR DES COUCHES ORGANIQUES	59
3- GREFFAGE DE CHAINES ALKYLES	61
3- 1- Préparation des surfaces modifiées par les chaînes alkyles	62
3- 2- Caractérisation par AFM des monocouches alkyles greffées sur silicium	62
3- 3- Caractérisation par spectroscopie infrarouge des monocouches alkyles greffées sur silicium	63
3- 3- 1- Etude du spectre infrarouge d'une surface alkylée	63

3- 3- 2- Etude de la compacité des couches en fonction de la longueur de la chaîne alkyle et en fonction de la méthode de greffage	66
3- 4- Mesures d'impédance électrochimique dans le cas du greffage de chaînes alkyles	73
4- CONCLUSION	78
<i>Chapitre 4 : Greffage, en une seule étape, de monocouches terminées par des fonctions acides</i>	79
1- BIBLIOGRAPHIE	80
2- PREPARATION DES SURFACES ACIDES PAR VOIE PHOTOCHEMIE ET CARACTERISATIONS	81
2- 1- Préparation des surfaces	81
2- 2- Importance des rinçages	82
2- 3- Caractérisation par AFM des surfaces acides	84
2- 4- Caractérisation par spectroscopie infrarouge des surfaces acides.....	86
2- 4- 1- Greffage de l'acide par la liaison $C=C$	87
2- 4- 2- Importance des rinçages.....	90
2- 4- 3- Cas des surfaces mixtes	93
2- 4- 4- Etude de la compacité des couches	94
2- 4- 5- Stoechiométrie des couches mixtes.....	102
2- 4- 6- Etude de la cinétique	105
2- 5- Caractérisation des surfaces acides par mesures d'impédance	108
2- 5- 1- Etude des propriétés électroniques	109
2- 5- 2- Etude de la compacité des couches : cas des surfaces mixtes	110
3- PREPARATION DES SURFACES PAR VOIE THERMIQUE ET CARACTERISATIONS	115
3- 1- Caractérisation par AFM des surfaces acides préparées thermiquement	115
3- 2- Caractérisation par spectroscopie infrarouge des surfaces acides préparées thermiquement.....	116
3- 3- Caractérisation par mesures d'impédance électrochimique des surfaces acides préparées thermiquement	118

4- CONCLUSION.....	121
<i>Chapitre 5 : Etude de la stabilité thermique des surfaces modifiées.....</i>	<i>123</i>
1- PRINCIPE DE LA MESURE	124
2- RESULTATS	127
2- 1- Méthode de dépouillement des spectres infrarouges.....	127
2- 2- Stabilité thermique des couches alkyles	128
2- 2- 1- En fonction de la méthode de greffage	128
2- 2- 2- En fonction de l'atmosphère présente dans la cellule.....	136
2- 2- 3- En fonction de la longueur de chaîne.....	138
2- 2- 4- En fonction du temps de chauffage.....	143
2- 2- 5- Mécanisme de décomposition des couches alkyles	135
2- 3- Stabilité thermique des couches perfluorées.....	145
2- 3- 1- Préparation de la surface fluorée	145
2- 3- 2- Etude du spectre infrarouge d'une couche fluorée	146
2- 3- 3- Stabilité thermique d'une couche fluorée	147
2- 3- 4- Mécanisme de décomposition des couches fluorées.....	149
2- 4- Stabilité thermique des couches fonctionnalisées par des groupements acides.....	150
2- 4- 1- Résultats.....	150
2- 4- 2- Mécanisme de décomposition des couches acides	154
2- 4- 3- Caractérisations d'une surface 100% acide après chauffage	156
3- CONCLUSION.....	157
<i>Conclusion.....</i>	<i>159</i>
<i>Annexe.....</i>	<i>163</i>
CALIBRATION DE LA MESURE INFRAROUGE	164
<i>Références</i>	<i>173</i>

Introduction

Depuis le milieu des années 1990, la modification des surfaces de silicium hydrogénées par des espèces organiques a été largement étudiée en raison de ses divers domaines d'application tels que la microélectronique ou les biocapteurs.^{1, 2} Il existe de nombreuses voies permettant d'accéder à des surfaces de silicium passivées par des couches organiques. Parmi elles, le greffage d'espèces organiques sur des surfaces de silicium hydrogénées Si(111)-H conduit à des couches denses et ordonnées. Les monocouches ainsi obtenues sont greffées de façon covalente sur la surface de silicium hydrogénée, ce qui explique leur bonne stabilité chimique. Par ailleurs, ces couches possèdent de bonnes propriétés électroniques, meilleures que celles des interfaces Si/SiO₂, ce qui suggère des applications en microélectronique.

Notre travail s'inscrit dans ce domaine. L'utilisation de ces couches organiques greffées sur silicium pourrait par exemple constituer une voie intéressante pour accrocher une couche d'oxyde « high K ».

En effet, la miniaturisation continue des dispositifs électroniques en vue d'augmenter la densité d'intégration des circuits intégrés et d'améliorer leurs performances fait que la silice, actuellement utilisée comme matériau diélectrique isolant, atteint ses limites. Les futures performances des circuits intégrés imposent des oxydes de grille dont l'épaisseur équivalente ne doit pas dépasser 2 nm. A ces épaisseurs, les courants de fuite entre le semi-conducteur et la grille deviennent trop importants pour garantir un fonctionnement satisfaisant du dispositif.

C'est dans ce contexte que l'intégration de nouveaux matériaux à plus forte permittivité (high K) comme isolant de grille est devenue inévitable pour réduire les courants de fuite des transistors. L'augmentation physique de l'épaisseur de l'isolant permettrait ainsi de supprimer ou de réduire les courants de fuite tout en conservant les performances des transistors. La grande constante diélectrique des nouveaux oxydes fournit l'équivalent électrique d'une couche de SiO₂ plus mince. Depuis quelques années, des études visant à remplacer l'oxyde de grille SiO₂ par un oxyde à plus haute permittivité ont été menées. De nombreux oxydes isolants possèdent une constante diélectrique supérieure à celle de la silice. Parmi les candidats potentiels, l'oxyde de hafnium semble prometteur car il est thermodynamiquement stable sur le silicium. Cependant, la mise en œuvre de ces oxydes sous forme de couches minces pour la microélectronique pose des problèmes spécifiques, notamment de compatibilité entre l'oxyde et le substrat. L'obtention d'une qualité d'interface équivalente à

celle de la silice reste à prouver. La croissance de ces oxydes s'accompagne pour l'instant inévitablement de la formation d'une couche de silice entre le semi-conducteur et l'oxyde, couche qui réduit considérablement l'avantage apporté par l'oxyde high K.

Les monocouches organiques convenablement fonctionnalisées pourraient alors servir de couches tampon entre le substrat et l'oxyde high K et permettraient alors de s'affranchir de la couche de silice intermédiaire. Ceci impose que les propriétés électroniques à l'interface silicium/monocouche soient préservées et que les couches soient stables thermiquement. En effet, le dépôt des oxydes high K sur le silicium nécessite une température de 300°C lorsque la technique de dépôt utilisée est l'ALCVD (Atomic Layer Chemical Vapor Deposition).

Notre approche repose sur l'élaboration de couches ultraminces, hydrophiles et stables thermiquement ($T > 300^\circ\text{C}$). Ce manuscrit se compose de cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les principaux travaux réalisés sur la préparation des surfaces hydrogénées et sur le greffage moléculaire sur silicium. Nous verrons en particulier comment obtenir une surface de silicium hydrogénée atomiquement plane puis nous réaliserons un état de l'art des différents procédés connus pour préparer des monocouches organiques liées de façon covalente à une surface de silicium hydrogénée via la formation d'une liaison silicium-carbone.

Le chapitre suivant détaillera l'ensemble des techniques que nous avons utilisées pour caractériser nos surfaces. La première de ces techniques est la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier, qui nous permet de déterminer les espèces chimiques présentes sur nos surfaces. La microscopie à force atomique nous renseigne, quant à elle, sur la topographie des surfaces. Nous terminerons par la description du principe des mesures d'impédance électrochimique, que nous avons utilisées pour déterminer les propriétés électroniques de nos monocouches.

Dans le troisième chapitre, nous détaillerons la procédure que nous avons suivie pour la préparation de nos surfaces de silicium hydrogénées atomiquement planes ainsi que de nos monocouches organiques puis nous présenterons les caractérisations des surfaces obtenues.

Nous nous intéresserons en particulier à l'étude de la compacité des couches alkyles ainsi qu'à leurs propriétés électroniques.

Au chapitre 4, nous discuterons le greffage de monocouches terminées par des fonctions acides. Au cours de cette étude, nous décrirons la méthode de préparation de ces couches moléculaires puis nous présenterons les résultats obtenus concernant les caractérisations de ces surfaces par spectroscopie infrarouge, par AFM et par mesures d'impédance électrochimique.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous aborderons la stabilité thermique des monocouches organiques greffées sur silicium. Après une description du principe de la mesure, nous présenterons les différents résultats obtenus dans le cas des couches alkyles et des couches terminées par des fonctions acides puis nous proposerons un mécanisme de décomposition des monocouches.

*Chapitre 1 : Bibliographie -
Préparation des surfaces de silicium*

L'industrie électronique utilise le silicium Si(100) comme substrat de départ, celui-ci possédant de meilleures propriétés électroniques que le silicium Si(111). Cependant, cette surface ne présente pas de structure ordonnée (sauf dans le cas de préparations en ultravide). L'utilisation de la face cristallographique (111) présente l'avantage d'accéder à des surfaces planes à l'échelle atomique, par dissolution anisotrope dans une solution de NH_4F . Les surfaces de silicium hydrogénées ainsi formées, à savoir des surfaces dont les liaisons pendantes sont saturées par de l'hydrogène, sont ordonnées ; toutes les liaisons silicium – hydrogène sont perpendiculaires à la surface. Par ailleurs, elles possèdent de bonnes propriétés électroniques. Ce sont ces quelques propriétés particulièrement remarquables des surfaces de silicium hydrogénées Si(111) – H qui nous ont conduits à travailler, durant cette thèse, sur du silicium Si(111). Ces surfaces planes constituent un substrat idéal pour des études bien contrôlées de chimie de surface et favorisent ainsi la réalisation de monocouches organiques compactes. A partir de la surface de silicium hydrogénée, Si(111) – H, il est possible de préparer des surfaces de silicium passivées par des couches organiques. Ces couches greffées sur la surface du silicium par une liaison covalente présentent un intérêt technologique évident. Elles sont denses, ordonnées et possèdent des propriétés électroniques encore meilleures que celles de l'interface Si/SiO₂.

Ce chapitre se compose de deux parties. Dans une première partie, nous verrons comment il est possible d'obtenir une surface de silicium terminée hydrogène atomiquement plane. Pour cela, nous rappellerons les différentes études rapportées dans la littérature concernant la préparation de ces surfaces de silicium hydrogénées. Dans une seconde partie, nous donnerons un état de l'art des nombreux procédés permettant de former une monocouche liée de façon covalente au silicium, via la formation d'une liaison silicium – carbone.

1- Surfaces de silicium hydrogénées

1- 1- Préparation des surfaces de silicium hydrogénées

La découverte de la passivation du silicium par HF date de la fin des années 1960. Cette procédure permet d'ôter l'oxyde présent sur la surface. Pendant plus de vingt ans, les

propriétés de ces surfaces de silicium traitées avec HF ont été attribuées à la présence de liaisons silicium – fluor sur la surface,³ s'expliquant par le fait que cette liaison Si – F est très forte (6 eV contre 3,5 eV pour la liaison silicium – hydrogène). Cependant, en 1974, une étude de spectroscopie infrarouge, en transmission, d'un substrat de silicium traité avec HF, a été rapportée par Harrick et Beckmann.⁴ Les spectres obtenus possèdent un pic caractéristique des liaisons silicium - hydrogène. En 1985, Tardella et Chazalviel ont confirmé, par des études de spectroscopie infrarouge vibrationnelle, en réflexions multiples internes, la présence d'une couche d'hydrure à l'interface silicium/électrolyte.⁵ En effet, le spectre infrarouge montre la présence d'un pic de vibration vers 2080 cm^{-1} , attribué à la présence d'une liaison silicium – hydrogène. Plus tard, Yablonovitch et al. et Chabal et al. ont également montré la présence d'hydrures à la surface du silicium. Les spectres XPS des surfaces montrent très peu de fluor.⁶ Les spectres infrarouges montrent la présence d'une bande vers 2100 cm^{-1} , attribuée à la présence de liaisons silicium – hydrogène, étudiées en détail dans les travaux de Chabal.^{7, 8, 9} Ce dernier a montré qu'il s'agit en fait d'une monocouche terminée par des liaisons Si – H à la surface du silicium. Tous ces travaux ont permis de conclure que la stabilité chimique des surfaces traitées à l'acide fluorhydrique n'est pas due aux liaisons silicium – fluor mais qu'elle est due à la passivation du silicium par des liaisons Si – H.

De nombreuses études ont été menées pour comprendre le mécanisme de formation de ces surfaces traitées au HF. Ubara et al. ont été les premiers à montrer que la liaison Si–F est fortement polaire et qu'elle provoque la polarisation de la liaison arrière silicium – silicium.¹⁰ Suite à ces premières explications, Higashi, Chabal et al. ont proposé un mécanisme expliquant la présence d'une monocouche hydrogénée à la surface du silicium (figure 1).¹¹ La surface traitée à l'acide fluorhydrique est débarrassée de sa couche d'oxyde native ; elle est terminée par des liaisons silicium – fluor. Les liaisons silicium – silicium situées sous la liaison silicium – fluor sont polarisées, à cause de la forte différence d'électronégativité entre le silicium et le fluor. Ceci favorise la rupture d'une liaison Si – Si et l'insertion d'une molécule HF dans cette liaison. La liaison Si – H se forme sur l'atome de silicium $\text{Si}^{-\delta}$ le plus éloigné de la surface et l'atome de fluor vient se fixer sur le $\text{Si}^{+\delta}$ lié au fluor. Ce processus est répété jusqu'à élimination d'une molécule de SiF_4 , conduisant à une surface de silicium hydrogénée $\text{Si}(111) - \text{H}$. L'étape $\text{Si} - \text{H} \rightarrow \text{Si} - \text{F}$ est beaucoup plus lente que l'étape $(\text{Si})_3\text{Si} - \text{F} \rightarrow 3\text{Si} - \text{H} + \text{SiF}_6^{2-}$, et de ce fait la surface en régime stationnaire est essentiellement hydrogénée.

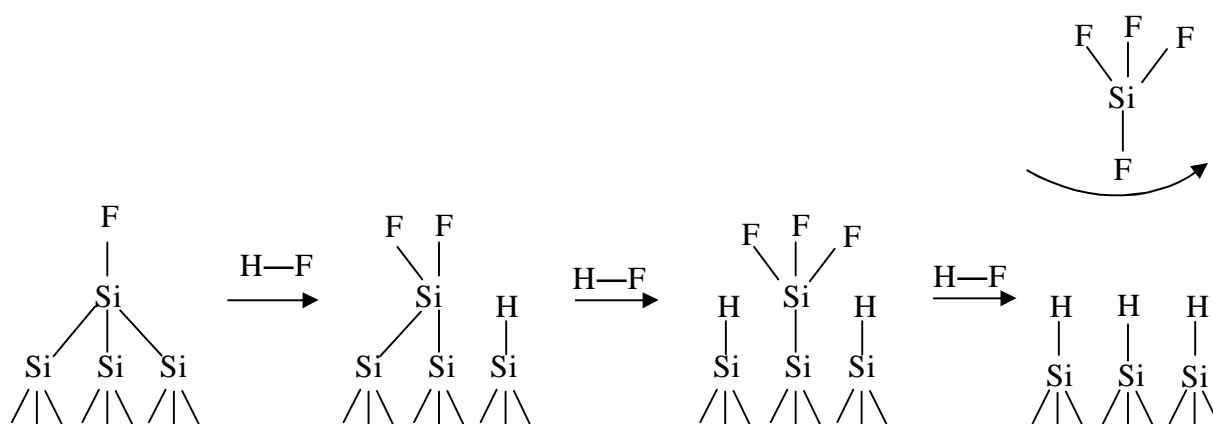


Figure 1 : Mécanisme de formation des surfaces de silicium hydrogénées, proposé par Higashi, Chabal et al.

Suite aux travaux effectués pour élucider le mécanisme de formation des surfaces de silicium traitées avec HF, des études ont été menées afin de comprendre les propriétés chimiques et la topographie de la surface après dissolution de la silice.

Les premiers travaux ont été réalisés par Higashi, Chabal et al., en 1990. Ils ont montré que la structure de la surface hydrogénée dépend fortement du pH de la solution.^{12, 13, 14} Les analyses infrarouges montrent que les surfaces traitées avec HF possèdent plusieurs types d'hydrures : des monohydrures, des dihydrures et des trihydrures. Lorsque les surfaces sont traitées avec HF dilué (1-10% dans H₂O), un pic fin ($\sim 10 \text{ cm}^{-1}$) est observé sur le spectre infrarouge, alors que dans le cas de surfaces traitées avec HF concentré, les pics de vibration sont plus larges ($\sim 30 \text{ cm}^{-1}$) et certains sont caractéristiques de modes dihydrures. Ces observations ont conduit à mener une étude concernant les effets du pH sur la morphologie de la surface. Pour cela, une solution tampon de NH₄F : HF = 7 : 1 de pH = 5 a été préparée. Le pH de cette solution est augmenté par ajout de NH₄OH et diminué par ajout de HCl. Le spectre infrarouge correspondant à une surface traitée avec HF dilué (100:1 H₂O:HF) montre la présence des modes monohydrures, dihydrures et trihydrures. Dans le cas de la surface préparée à partir de la solution tampon et dont le pH a été augmenté (pH = 9-10), les modes dihydrures et trihydrures disparaissent au profit des modes monohydrures : le spectre infrarouge est dominé par un pic de vibration fin centré à $2083,7 \text{ cm}^{-1}$, caractéristique de surfaces idéalement terminées par des hydrogènes. Ce pic fin est uniquement visible en polarisation p. L'absence d'absorption en polarisation s montre que les liaisons sont orientées perpendiculairement à la

surface. Ces études ont ainsi abouti à la découverte de surfaces Si(111) – H atomiquement planes après immersion d'un échantillon de silicium Si(111) dans NH_4F , de pH 8-9.

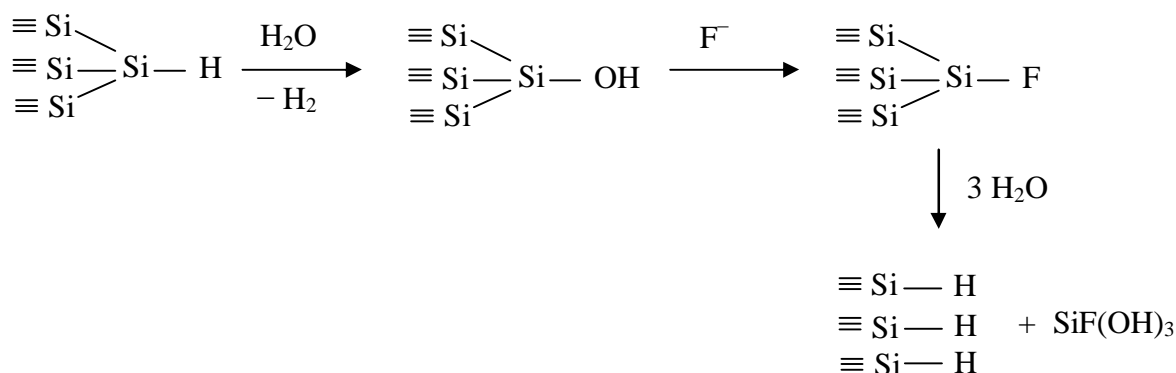
Cette procédure a été modifiée par Wade et Chidsey,¹⁵ qui ont montré que la présence d'oxygène dissous dans la solution de décapage affecte la qualité des surfaces, en initiant la piqûration de la surface. La faible valeur du potentiel d'équilibre de la surface Si(111) dans NH_4F ($-0,8 \text{ V}$) permet la réduction de l'oxygène en ion superoxyde $\text{O}_2^{\cdot-}$ (-0.33 V), responsable de la piqûration de la surface. Ce radical anion réagit avec un atome d'hydrogène d'une terrasse. Le radical Si^\cdot ainsi formé est susceptible de réagir avec un ion fluorure F^- ou hydroxyde OH^- de la solution et conduit à la formation de liaisons Si – F ou Si – O. Ceci fragilise la liaison Si–Si adjacente, et a pour conséquence la mise en solution d'un atome de silicium. Ceci se traduit par la croissance d'une piqûre sur la surface. La formation de triangles qui en résulte est due à la nature cristallographique du silicium. Les ions sulfite SO_3^{2-} permettent de s'affranchir de cela en réduisant l'oxygène dissous présent dans la solution de NH_4F .¹⁶

Suite à ces résultats, d'importantes recherches ont été effectuées par Allongue et al.^{17, 18} et Hines et al.^{19, 20, 21} pour comprendre le mécanisme de gravure du silicium dans NH_4F et expliquer la planéité des surfaces. La dissolution de la silice SiO_2 dans une solution de NH_4F conduit à une surface terminée par des liaisons Si – H. Les observations STM et les mesures électriques ont permis d'établir que la dissolution du silicium met en jeu deux étapes : une étape chimique et une étape électrochimique (figure 2). L'espèce active dans la réaction de gravure du silicium est l'eau. Les ions F^- ne participent pas à la réaction mais y contribuent en la catalysant.

La réaction chimique démarre avec l'hydrolyse d'une liaison Si – H d'un site de cran. La liaison Si – OH obtenue est substituée par des ions F^- pour former une liaison Si – F. La différence d'électronégativité entre le silicium et le fluor conduit à une polarisation des liaisons arrières silicium – silicium : $\text{Si}^{-\delta} - \text{Si}^{+\delta}$ et favorise ainsi la rupture d'une liaison Si – Si. Il y a insertion d'une molécule H_2O dans la liaison silicium – silicium. Le groupement OH vient se fixer sur le $\text{Si}^{+\delta}$ lié au fluor et la liaison Si – H se forme sur l'atome de silicium $\text{Si}^{-\delta}$, second voisin de l'atome de fluor. L'atome de silicium est mis en solution sous forme $\text{SiF}(\text{OH})_3$ et les liaisons pendantes sont saturées par des atomes d'hydrogène.

La composante électrochimique de dissolution du silicium dans la solution de NH_4F implique un transfert d'électrons vers la bande de conduction. La formation de liaisons $\text{Si} - \text{OH}$ est accompagnée de la libération de deux protons. Les deux électrons en excès réagissent probablement avec les deux protons libérés, en un autre point de la surface ; il y a formation de dihydrogène. Les liaisons $\text{Si} - \text{OH}$ sont substituées par des liaisons $\text{Si} - \text{F}$. La réaction a ensuite lieu selon un processus chimique, par réaction avec des molécules d'eau, pour finalement conduire à une surface hydrogénée $\text{Si}(111) - \text{H}$.

Réaction chimique



Réaction électrochimique

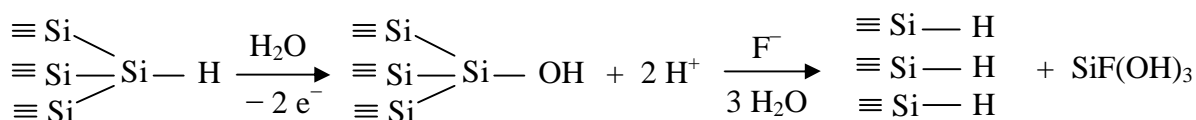
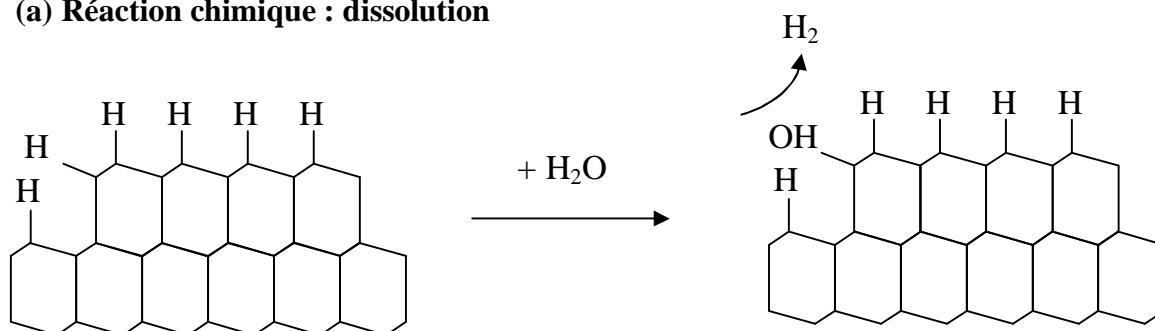


Figure 2 : Mécanisme de dissolution du silicium : composantes chimique et électrochimique.

Des calculs numériques ont montré que la vitesse de réaction doit être 10^7 fois plus faible sur les terrasses que sur les bords de marches pour obtenir une surface plane.²² La constante de vitesse de chacune des étapes (chimique ou électrochimique) dépend du pH de la solution. La planéité des surfaces est une conséquence de la différence de vitesse de réaction selon le site de la surface attaqué par les ions OH^- . La première étape d'hydrolyse de la liaison $\text{Si}-\text{H}$ peut expliquer ce phénomène de dépendance du pH. Pour des raisons stériques, l'étape chimique intervient préférentiellement au niveau des sites de crans et des bords de marches (dissolution anisotrope), alors que l'étape électrochimique est beaucoup moins dépendante du site. En

effet, lors de l'étape chimique, les molécules d'eau s'approchent des liaisons Si-H les plus accessibles alors que pour ce qui est de la réaction électrochimique, l'attaque se fait sur les bords de marches mais également sur les terrasses. La dissolution électrochimique est isotrope, ce qui explique que les surfaces sont rugueuses à faible pH (figure 3). On comprend bien que les surfaces sont planes (présence de terrasses et de longues marches rectilignes) si l'étape chimique domine le processus de dissolution du silicium, c'est-à-dire lorsque le pH de la solution est élevé.

(a) Réaction chimique : dissolution



(b) Réaction électrochimique : dissolution isotrope

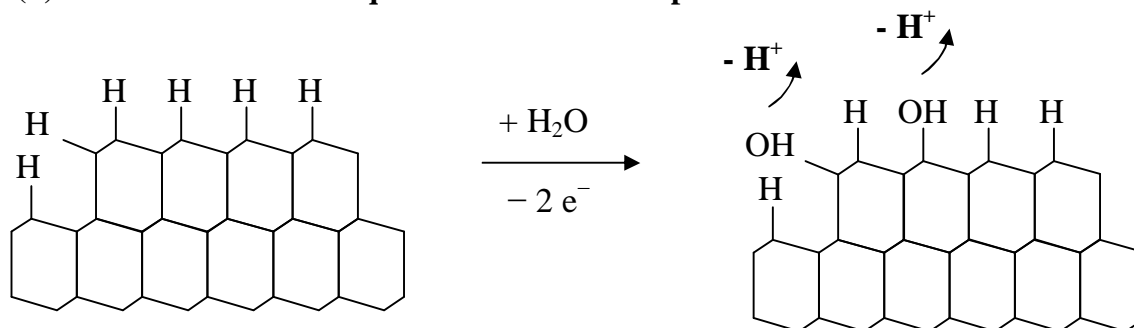


Figure 3 : Représentation schématique de la substitution $\text{Si-H} \rightarrow \text{Si-OH}$, dans le cas de la réaction chimique (dissolution anisotrope) et de la réaction électrochimique (dissolution isotrope).

Suite à la compréhension du mécanisme de dissolution du silicium, Allongue et al ont montré que la qualité des surfaces hydrogénées obtenues est améliorée par la présence d'une partie dépolie sur l'échantillon.^{17, 23} La partie rugueuse de la surface induit une protection cathodique de la face (111) en jouant le rôle d'une anode sacrificielle, et supprime ainsi la composante électrochimique sur la face polie. La face rugueuse, quant à elle, subit un

processus électrochimique. Les surfaces préparées dans ces conditions sont planes et ordonnées.

1- 2- Choix du substrat

Le substrat utilisé est du silicium monocristallin (111) vicinal, obtenu en coupant le cristal de silicium par un plan cristallographique faiblement désorienté par rapport à un plan dense. La face (111) du silicium est un plan dense (figure 4). Dans le cas d'une surface vicinale, les atomes ne sont plus répartis dans un plan mais s'organisent en un réseau de marches régulièrement espacées dont la hauteur correspond à la distance entre deux plans successifs d'atomes de silicium du réseau cristallin. Cette surface se présente comme une succession de terrasses (figure 5). Les marches sont idéalement rectilignes et parallèles.

Dans le cas de surfaces vicinales, la désorientation du cristal est définie par deux angles (figure 5). Le premier est l'angle α (miscut), qui définit l'angle entre la normale et la direction [111] ; celui-ci permet de déterminer la largeur des terrasses. Celle-ci est déterminée de la manière suivante : $L = h / (\tan \alpha)$. Le deuxième angle est l'angle θ , formé par la projection des vecteurs [111] et [11-2] dans le plan de la surface. Ce dernier définit la direction du miscut. Ces angles n'ont pas d'incidence sur la planéité des terrasses. Comme nous l'avons vu précédemment, le fait d'ôter l'oxygène dissous de la solution de NH_4F et de dépolir une partie de la surface suffit à obtenir des terrasses planes. Cependant, la structure des bords de marches est fortement influencée par la direction du miscut du substrat (angle θ).^{23, 24, 25} Pour obtenir des longues marches rectilignes, la désorientation du cristal doit être telle que la projection de la direction [111] sur la surface soit précisément alignée à l'opposé de la projection de la direction [11-2] sur la surface : dans ce cas, l'angle θ vaut 180° .

Dans notre cas, nous travaillons avec des échantillons de silicium Si(111), désorienté de $0,2^\circ$ selon la direction [11-2], de type n, dopés au phosphore. Ce silicium présente une résistivité de 5 à $10 \Omega \text{ cm}$ et une épaisseur de $525 \mu\text{m}$.

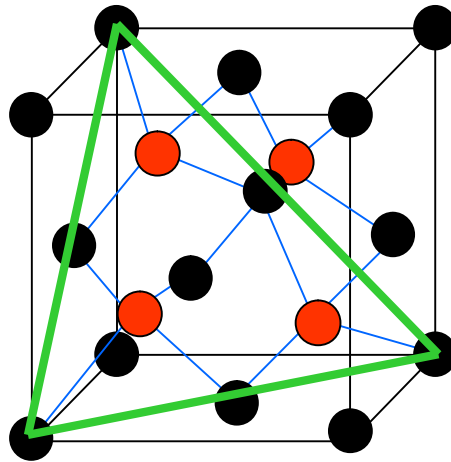


Figure 4 : Réseau de silicium cristallin : 2 réseaux cubiques à faces centrées imbriqués, décalés l'un de l'autre du quart de la diagonale principale (premier réseau CFC en noir et deuxième réseau en rouge). En vert : face dense (111).

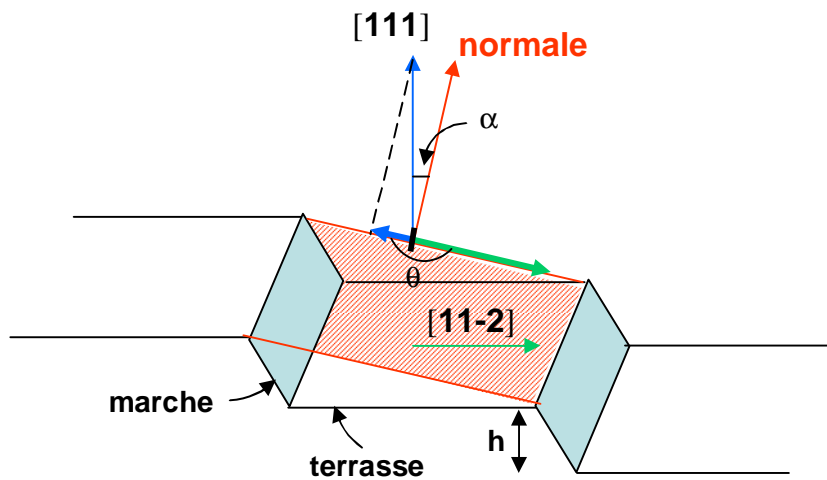
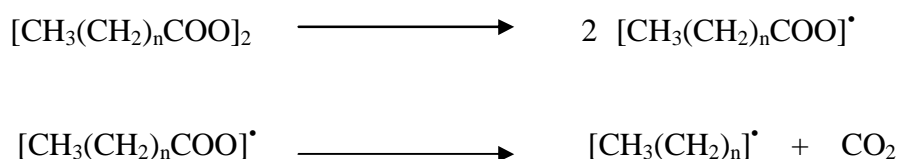


Figure 5 : Schéma d'une surface vicinale. α = angle du miscut (angle de désorientation de la face vicinale par rapport à la face dense (111)) ; θ = direction du miscut.

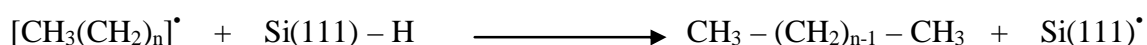
2- Préparation des surfaces de silicium modifiées par des groupements organiques

Dans cette partie, nous allons faire un état de l'art des travaux réalisés concernant le greffage direct des groupements organiques sur une surface de silicium, par une liaison covalente silicium – carbone. Pour toutes les surfaces de silicium modifiées, le substrat de départ est la surface de silicium hydrogénée.

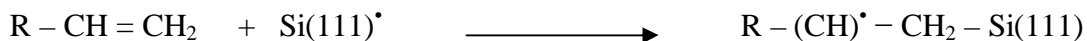
La plus grande partie des recherches effectuées dans le domaine du greffage moléculaire sur silicium a été motivée par les premiers travaux de Chidsey et al. après l'obtention d'une monocouche organique greffée de façon covalente sur la surface de silicium hydrogénée.²⁶ Cette monocouche a été obtenue par réaction entre une surface de silicium hydrogénée et un alcène, en présence de peroxyde de diacycle ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}]_2$, $n = 10, 14$ et 16), à 100°C pendant 1h. C'est une hydrosilylation, c'est-à-dire une réaction d'insertion d'une liaison insaturée carbone – carbone dans la liaison silicium – hydrogène. La qualité des couches obtenues et la faible oxydation de la surface à température ambiante ont mis en évidence l'utilité de cette approche pour des applications technologiques. Le mécanisme proposé par Chidsey est un mécanisme radicalaire où le radical $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}]^\bullet$, provenant du clivage homolytique de la liaison oxygène – oxygène de l'initiateur radicalaire $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}]_2$, se décompose en dioxyde de carbone et en un radical alkyle R^\bullet .



Ce radical peut ensuite arracher un atome d'hydrogène de la liaison Si-H voisine, donnant lieu à un radical silyle Si^\bullet .



Ce radical réagit rapidement avec la liaison insaturée de l'alcène, formant ainsi une liaison covalente entre l'atome de silicium et l'atome de carbone terminal de l'alcène et déplaçant le radical en β de cet atome de carbone.



Ce radical va, à son tour, arracher un atome d'hydrogène provenant d'une liaison Si-H proche ou d'une molécule d'alcène n'ayant pas réagi. Le transfert de cet atome permet de saturer la chaîne alkyle et de créer un nouveau radical silyle qui produit une réaction en chaîne, propageant ainsi le greffage sur la surface (figure 6).

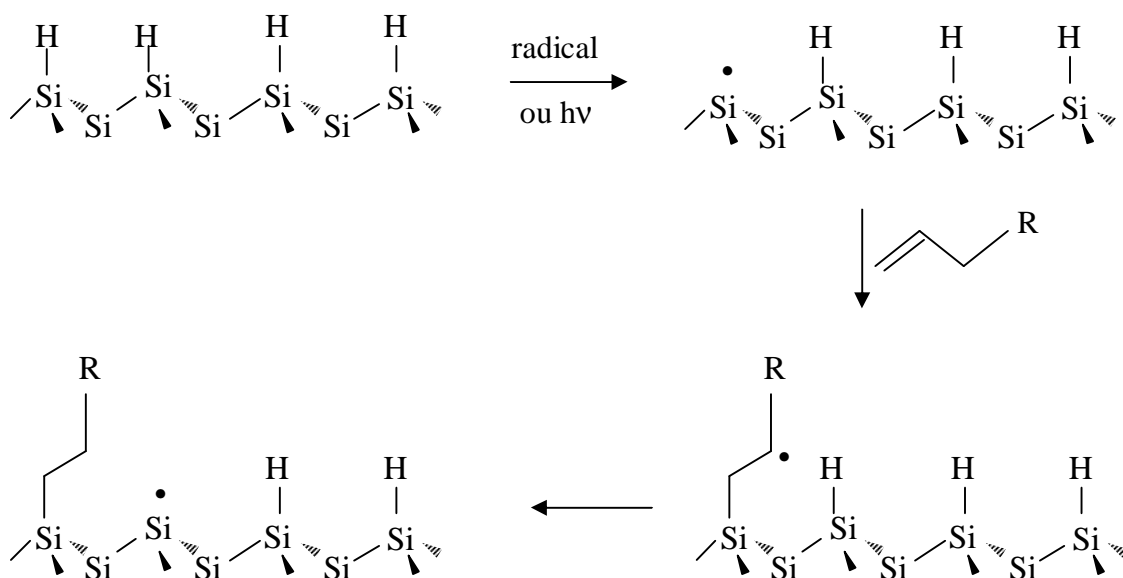


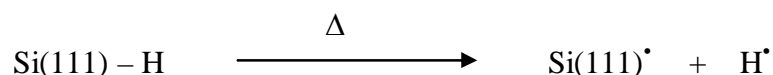
Figure 6 : Mécanisme de greffage des alcènes sur une surface de silicium hydrogénée, en présence d'un initiateur radicalaire, proposé par Chidsey et al.

Depuis cette découverte par Chidsey et al., de nombreux chercheurs se sont penchés sur les différentes voies de synthèse permettant de greffer des monocouches organiques à la surface du silicium. Nous allons exposer les méthodes proposées dans la littérature pour préparer de telles surfaces.^{1, 2, 27} Nous les avons classées en trois catégories, selon le type de procédé : des procédés chimiques, photochimiques et électrochimiques ont ainsi été mis en œuvre.

2- 1- Procédés chimiques

2- 1- 1- Hydrosilylation thermique

Poursuivant leurs travaux, Chidsey et al. ont montré que le peroxyde alors utilisé pour initier la réaction d'hydrosilylation n'est pas nécessaire. Cette réaction peut également avoir lieu si la réaction est effectuée à haute température ($\geq 150^{\circ}\text{C}$).²⁸ Le mécanisme de cette réaction serait également radicalaire. Le chauffage entraînerait une rupture homolytique de la liaison Si-H. Le radical silyle réagirait avec l'alcène pour former la liaison silicium – carbone. Le greffage d'alcènes aliphatiques possédant une longue chaîne carbonée (12 à 18 carbones) conduit à des monocouches denses après 2h de chauffage à 200°C .^{29, 30, 31, 32}



2- 1- 2- Hydrosilylation catalysée par des acides de Lewis et métaux de transition

Une méthode de greffage non radicalaire a également été développée pour la préparation de monocouches organiques greffées sur silicium. Il est connu, en chimie moléculaire des organosilanes, que la réaction d'hydrosilylation des alcènes peut être catalysée par des acides de Lewis ou des métaux de transition. Buriak et Allen ont montré qu'il est possible de réaliser une réaction d'hydrosilylation d'une surface de silicium poreux hydrogénée avec des alcènes, en présence de EtAlCl_2 comme catalyseur, à température ambiante.^{33, 34, 35} Cette méthode a été appliquée aux surfaces de silicium hydrogénées Si(111)-H atomiquement planes.³⁶

Dans une première étape, le catalyseur se coordine à la liaison carbone – carbone insaturée. La surface hydrogénée Si(111)-H attaque ensuite la double liaison déficiente en électrons. L'intermédiaire ainsi formé conduit à la formation de la surface alkyle et le catalyseur est régénéré (figure 7). Le mécanisme de cette réaction suppose la présence du catalyseur proche de la surface dans la première étape. Ceci pose alors un problème de gêne stérique sur la surface, qui expliquerait ainsi le taux de recouvrement des surfaces de 40 % seulement, valeur

prise par rapport à un taux de recouvrement de 50%, correspondant à une substitution d'un site sur deux.

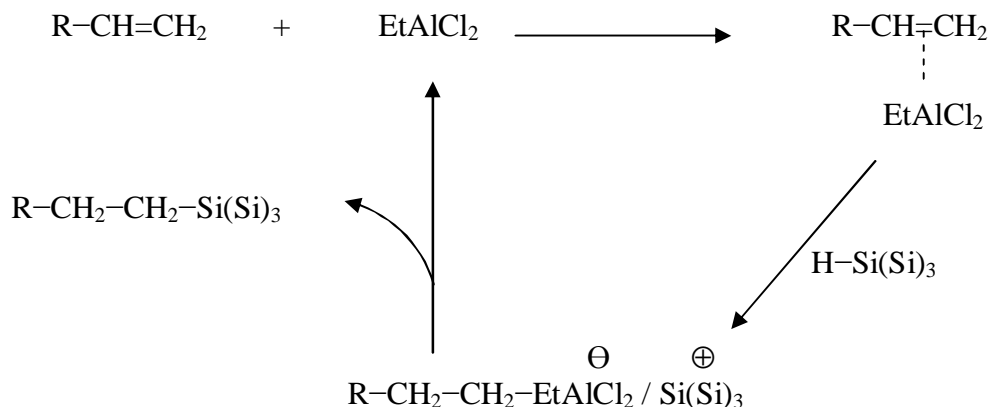
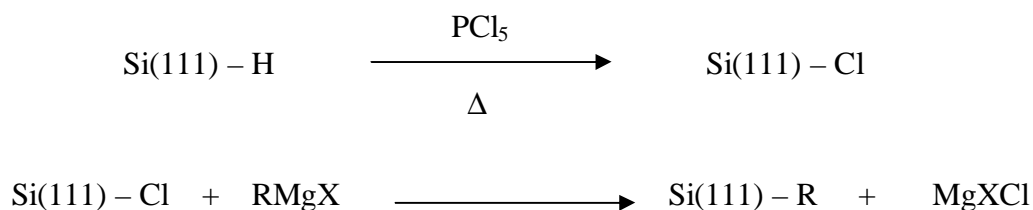


Figure 7 : Mécanisme de la réaction entre une surface de silicium hydrogénée Si(111)-H et un alcène, catalysée par EtAlCl₂.

2- 1- 3- Par réaction avec un organomagnésien ou un organolithien

Cette méthode repose sur une procédure d'halogénéation / alkylation en deux étapes. Elle est basée sur l'alkylation de surfaces de silicium terminées par des groupements halogénés, avec des composés organomagnésien ou organolithien. Les premiers travaux réalisés par cette méthode ont été effectués par Lewis, qui a réalisé des modifications à la surface du silicium par halogénéation, suivie d'une réaction avec des réactifs de Grignard.^{37, 38} La surface de silicium hydrogénée est exposée à PCl₅ pendant 1h à 100°C, dans le chlorobenzène, en présence de peroxyde de benzoyle, pour initier la réaction. La surface chlorée obtenue Si(111)-Cl réagit ensuite avec des composés R-Li (R est une chaîne alkyle de 4, 6, 10 ou 18 carbones) ou RMgX (R = chaîne alkyle de 1, 2, 4, 5, 6, 10, 12, 18 carbones ; X = Br, Cl), pour former la surface alkyle Si(111)-R. Cette réaction a été étudiée en détail par Chidsey et al.³⁹



Boukherroub et al. ont montré que des chaînes alkyles denses peuvent être obtenues par réaction thermiquement activée d'un organomagnésien avec la surface de silicium hydrogénée Si(111)-H.³⁶ En effet, la réaction entre le bromure de décyle magnésium et la surface de silicium hydrogénée, pendant 16h à 85°C, conduit à des surfaces alkyles Si(111)-C₁₀H₂₁ denses et ordonnées.

2- 2- Procédés photochimiques : hydrosilylation photochimique

Par analogie à la chimie organique et organométallique, une irradiation UV peut initier l'hydrosilylation d'un composé insaturé par clivage homolytique d'une liaison Si-H. Le groupe de Chidsey a montré que l'irradiation UV (185 et 253,7 nm) d'une surface de silicium terminée hydrogène, pendant 2h, à température ambiante, en présence d'alcènes aliphatiques, conduit au greffage de chaînes alkyles.^{39, 40, 41, 42} Il a été montré plus tard que l'irradiation d'une surface hydrogénée à des longueurs d'onde plus élevées (supérieures à 385 nm), en présence d'alcènes, conduit également à une monocouche alkyle, mais l'irradiation doit être prolongée pendant 20 à 24 h, en chauffant la solution à 50°C.⁴³

L'avantage principal de ces réactions initiées par voie photochimique est l'absence de chauffage. Le mécanisme est semblable à celui proposé dans le cas de la réaction initiée par un radical.

2- 3- Procédés électrochimiques

Nous décrivons ici deux exemples de fonctionnalisation des surfaces de silicium par voie électrochimique : le greffage par des réactifs de Grignard et le greffage par réduction cathodique des sels de diazonium. La revue n'est pas exhaustive. Parmi les méthodes électrochimiques, il existe également des procédés par oxydation ou réduction d'alcynes (Buriak et al)⁴⁴ ou par réduction d'halogénoalcane (Sailor et al).⁴⁵

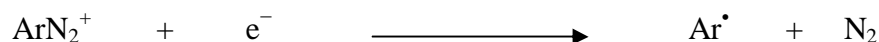
2- 3- 1- Par des réactifs de Grignard

L'utilisation des réactifs de Grignard pour préparer des monocouches organiques greffées à la surface du silicium a été mise en œuvre par Chazalviel, Ozanam et al.^{46, 47, 48} Expérimentalement, la surface de silicium hydrogénée est transférée dans une cellule électrochimique, contenant un composé organomagnésien RMgX. Un courant anodique est envoyé dans la cellule. La modification est initiée par un intermédiaire radicalaire provenant de la décomposition du réactif de Grignard. Les intermédiaires les plus probables sont alors les radicaux R[•] et/ou X[•]. Des groupements méthyles peuvent être greffés à la surface du silicium Si(111) par réaction entre la surface de silicium hydrogénée et l'organomagnésien CH₃MgI. La particularité de ce greffage est que la substitution des hydrogènes par les méthyles est complète et la couche est parfaitement ordonnée. L'obtention de cette couche méthylée fut le premier exemple de surface complètement substituée par des liaisons covalentes Si-C.⁴⁹

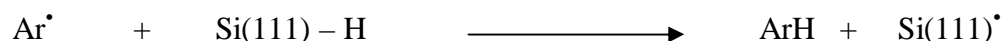
2- 3- 2- Par réduction cathodique des sels de diazonium

Mise au point par le groupe d'Allongue, la méthode de greffage électrochimique a permis de préparer des couches phényles Si(111)-Ar compactes et ordonnées, par réduction d'ions diazonium ArN₂⁺.^{50, 51, 52} Le mécanisme proposé pour cette réaction est le suivant.

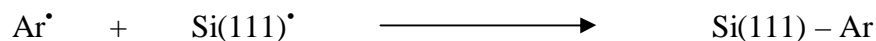
L'application d'un potentiel négatif à une solution d'un sel de diazonium conduit à la formation d'un radical aryle.



Ce radical aryle peut arracher un atome d'hydrogène à la liaison silicium – hydrogène voisine, pour former un radical silyle Si(111)[•].



Ce dernier peut ensuite réagir chimiquement avec un autre radical aryle ou électrochimiquement avec un second ion diazonium pour former la liaison silicium – carbone.



L'avantage principal de cette méthode est qu'elle repose sur un procédé cathodique, rendant ainsi la surface riche en électrons au cours de la réaction. Celle-ci est donc moins sensible aux attaques nucléophiles par l'eau ; cette réaction permet alors d'éviter toute oxydation de la surface.

Dans tous les exemples cités ci-dessus, les réactions de modification conduisent au greffage d'une monocouche terminée par un groupement alkyle ou aryle. Les couches obtenues ont été caractérisées par de nombreuses techniques d'analyse. Ces surfaces sont denses et ordonnées. Il est également possible de préparer des films organiques fonctionnalisés, soit par greffage direct de la molécule fonctionnalisée,³³ soit par une séquence de réactions permettant de modifier la terminaison de la chaîne greffée sur la surface de silicium.⁵³ Les réactions effectuées en chimie organique, en phase liquide, sont alors transposables à la chimie de surface du silicium. Dans la majorité des cas, l'accrochage de la monocouche a lieu par la double liaison C=C, laissant intact le groupement fonctionnel. La réaction d'hydrosilylation est très sélective. Cependant, il se peut que le groupement fonctionnel interagisse avec la surface de silicium hydrogénée. C'est notamment le cas des alcools, des aldéhydes et des amines, formant alors une liaison Si-O-C ou Si-N-C. Il est donc indispensable de préparer ces surfaces par modification du groupement fonctionnel greffé à la surface. Cette succession de modifications du groupement fonctionnel peut notamment être appliquée dans le cas du greffage d'oligomères d'ADN pour la réalisation de biopuces.^{54, 55, 56}

Chapitre 2 : Les techniques d'analyse des surfaces

Les surfaces de silicium modifiées ont été caractérisées par diverses techniques d'analyse des surfaces. L'outil le plus utilisé au cours de ce travail de thèse a été la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Cette technique est considérée comme un puissant outil analytique d'identification d'espèces chimiques. La topographie des surfaces a été examinée par microscopie à force atomique. Des mesures d'impédance électrochimique nous ont permis de déterminer les propriétés électroniques des interfaces silicium/monocouche et la fraction volumique occupée par les molécules greffées sur la surface. Dans ce chapitre, nous décrirons le principe de fonctionnement de ces trois techniques d'analyse des surfaces.

1- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

1- 1- Principe

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'identifier les fonctions chimiques présentes dans un matériau.

Le principe de base de la spectroscopie infrarouge vibrationnelle repose sur l'excitation, par une onde électromagnétique polychromatique dans le domaine infrarouge, des modes de vibration et de rotation des liaisons chimiques des molécules de l'échantillon. Chaque type de liaisons possède une fréquence de vibration propre. Lorsqu'une des longueurs d'onde apportée par le faisceau lumineux est proche de l'énergie de vibration des liaisons chimiques, ces dernières vont absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise à cette longueur d'onde. Par la suite, nous travaillerons dans le domaine spectral de l'infrarouge moyen : le nombre d'onde est compris entre 400 et 4000 cm^{-1} , soit une longueur d'onde allant de 25 à 2,5 μm . C'est dans cette gamme de longueur d'onde que de nombreuses liaisons chimiques sont excitées.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde infrarouge absorbées par l'échantillon ainsi que les intensités de l'absorption. L'avantage de la spectroscopie à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transform InfraRed spectroscopy) repose sur une

analyse simultanée de tous les éléments spectraux, contrairement à la spectroscopie dispersive où les absorptions aux différentes longueurs d'onde sont mesurées les unes après les autres. Il est ainsi possible de recueillir une information globale sur l'absorption du rayonnement par l'échantillon à toutes les fréquences contenues dans le faisceau polychromatique. Ceci permet une acquisition rapide d'un spectre. De plus, pour un temps d'acquisition donné, le détecteur reçoit plus de signal et le rapport signal/bruit est meilleur. Ce rapport est proportionnel à la racine carrée de N , avec N le nombre d'éléments spectraux.⁵⁷

1- 2- Dispositif expérimental

Les caractérisations infrarouges ont été réalisées sur un spectromètre Bomem MB 100.

Le dispositif principal des spectromètres à transformée de Fourier est un interféromètre de Michelson (figure 8). Le faisceau infrarouge provenant d'une source extérieure est dirigé vers l'interféromètre de Michelson. Celui-ci est formé de deux miroirs perpendiculaires l'un par rapport à l'autre, dont l'un est fixe et l'autre est mobile. Les deux miroirs sont séparés par une séparatrice, inclinée de 45° par rapport à la direction de propagation du rayonnement incident. Le faisceau lumineux entre dans l'interféromètre et atteint la séparatrice. Celle-ci scinde le faisceau en deux faisceaux perpendiculaires, de telle sorte que la moitié du rayonnement soit dirigée vers le miroir mobile et l'autre moitié vers le miroir fixe. Ces deux faisceaux sont ensuite réfléchis par les miroirs et repartent vers la séparatrice où ils se recombinent et interfèrent. On crée une différence de chemin optique entre les deux faisceaux, ce qui induit l'apparition d'interférences constructives ou destructives. Le faisceau résultant traverse l'échantillon et atteint le détecteur au tellure de mercure-cadmium (MCT), refroidi à l'azote liquide. Le détecteur enregistre donc un signal $I(x)$ ou interférogramme, qui représente l'intensité du signal résultant en fonction de la position du miroir mobile. L'interférogramme est ensuite converti en spectre infrarouge à l'aide d'une transformée de Fourier, qui donne ainsi des intensités en fonction des nombres d'onde.

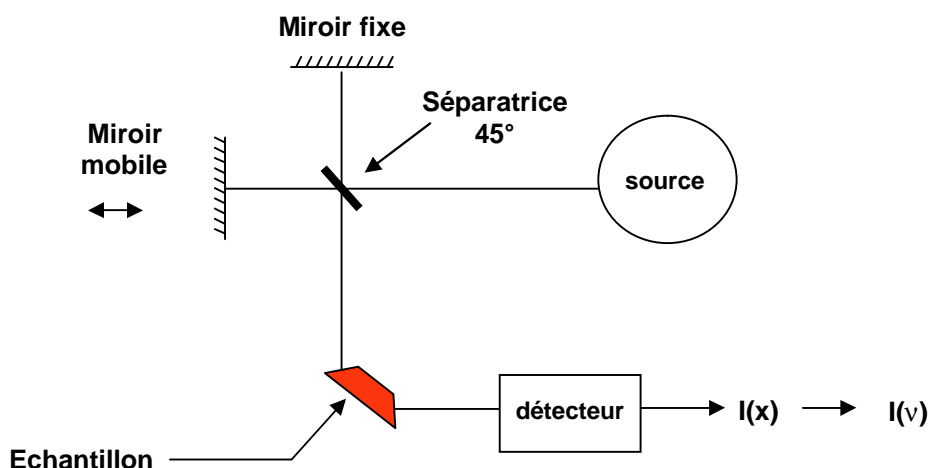


Figure 8 : Schéma de l'interféromètre de Michelson.

1- 3- Géométrie ATR

Un dispositif mis au point au laboratoire permet l'étude infrarouge de nos échantillons en mode ATR (Attenuated Total Reflexion). L'avantage de cette méthode repose sur l'amplification de la sensibilité du signal. Pour cela, nous partons de substrats de silicium polis doubles faces et biseautés manuellement à 45° sur les 2 bords. Un agencement de trois miroirs paraboliques permet de focaliser le faisceau provenant du spectromètre sur le prisme et de refocaliser la sortie sur le détecteur. Le faisceau incident entre par l'un des biseaux de l'échantillon et est guidé à l'intérieur du cristal par des réflexions multiples avant de ressortir par l'autre bord biseauté. Le faisceau rencontre plusieurs fois la monocouche greffée (figure 9) et est ainsi amplifié. Il est ensuite redirigé vers le détecteur.

Les prismes sont préparés à partir de substrats de $500\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. Cette faible épaisseur de silicium permet, à nombre de réflexions donné, d'utiliser des prismes plus courts, ce qui offre l'avantage de pouvoir exploiter les spectres infrarouges dans un domaine infrarouge étendu, c'est-à-dire de $1000\ \text{cm}^{-1}$ à $4000\ \text{cm}^{-1}$. En effet, le silicium absorbe dans la région $1000 - 1500\ \text{cm}^{-1}$ sous forme de trois pics assez intenses à $1120\ \text{cm}^{-1}$, $1300\ \text{cm}^{-1}$ et $1450\ \text{cm}^{-1}$. Lorsque le prisme est trop long, l'absorption du silicium devient trop importante et il devient difficile d'observer les vibrations des liaisons des espèces chimiques dans la région $1000 -$

1500 cm^{-1} . L'avantage principal de travailler dans cette large gamme de nombre d'onde est la possibilité de détecter la présence éventuelle d'oxyde ou de groupements SiOC sur nos échantillons.

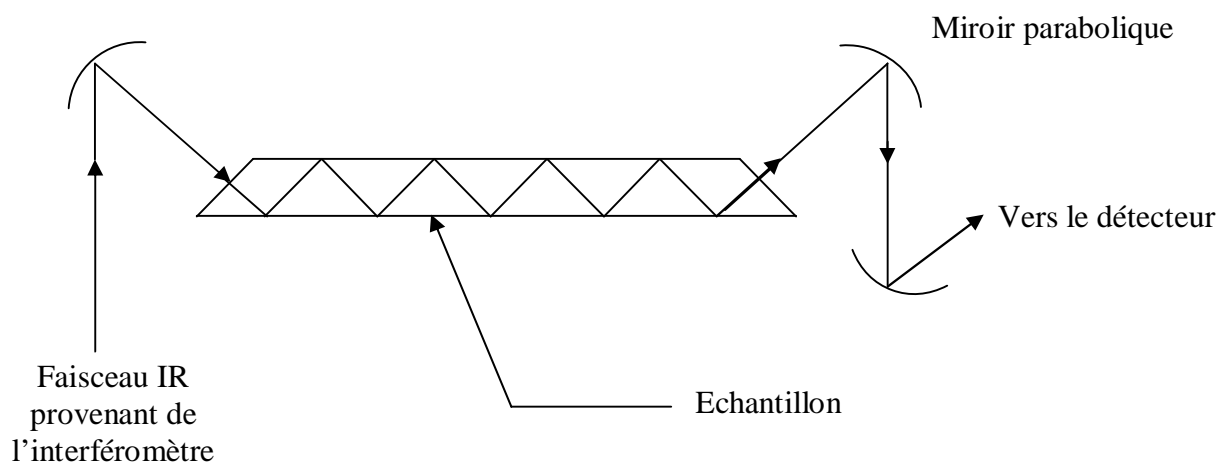


Figure 9 : Schéma de l'échantillon de silicium pour l'étude de spectroscopie infrarouge en géométrie de réflexions internes multiples et agencement de miroirs paraboliques (focalisation du faisceau sur le prisme et refocalisation sur le détecteur).

1- 4- Préparation des échantillons

Le silicium utilisé est de type float zone, c'est-à-dire qu'il a été purifié par fusion de zone ; ce procédé permet d'avoir une faible concentration en oxygène interstitiel dans le silicium, ce qui n'est pas le cas du silicium de type Czochralski. Ceci est important lorsqu'on utilise la spectroscopie infrarouge en ATR afin de ne pas être gêné par l'absorption de l'oxygène interstitiel à 1100 cm^{-1} .

Nous partons d'échantillons de silicium Si(111) polis doubles faces et taillés sous forme de prisme. Pour cela, les bords sont taillés et polis sous forme de biseaux, à 45°. Pour préparer ces prismes, nous utilisons une succession de papiers abrasifs de taille de grain décroissante puis nous finissons le polissage par des pâtes diamantées de taille de grain 3 μm et 1 μm .

1- 5- Enregistrement des spectres

Pour obtenir les informations propres à l'échantillon étudié, il est nécessaire de prendre un spectre de référence. Les spectres infrarouges de la surface de silicium avant greffage servent de référence à tous nos spectres. Le spectre de la surface oxydée sert de référence au spectre de la surface hydrogénée et ce dernier sert de référence pour la surface greffée. Plusieurs interférogrammes sont collectés et moyennés (typiquement 100 scans de l'interféromètre pour un spectre), avec une résolution de 4 cm^{-1} .

Lors de l'enregistrement des spectres, nous introduisons un polariseur qui permet de fixer la polarisation du faisceau infrarouge explorant l'interface. Nous enregistrons alors successivement des spectres obtenus en polarisation p et s. En lumière polarisée s, le champ électrique infrarouge est parallèle à la surface sur laquelle se réfléchit le rayonnement. Il ne permet donc pas de détecter les vibrations de moment dipolaire perpendiculaire à la surface. En lumière polarisée p, le champ électrique infrarouge a une composante perpendiculaire et une composante parallèle à la surface réfléchissante. Il permet donc de détecter une vibration de moment dipolaire parallèle ou perpendiculaire à cette surface. Cette polarisation nous permet alors de déterminer l'orientation des liaisons. Par la suite, tous les spectres sont systématiquement enregistrés en polarisation p et en polarisation s.

1- 6- Modes de vibration des liaisons chimiques : détermination des espèces chimiques présentes dans le matériau

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Chaque type de liaisons possède une fréquence de vibration propre. L'interaction du champ électrique avec la matière fournit de l'énergie qui fait vibrer le dipôle. Pour qu'une vibration soit active en spectroscopie infrarouge, il faut que celle-ci entraîne une variation du moment dipolaire de la liaison. L'énergie absorbée par une molécule est d'autant plus grande que cette variation est importante. Les absorptions infrarouges les plus fortes sont donc souvent dues à des groupements très polaires tels que C=O, O-H

L'excitation des molécules par l'infrarouge provoque la vibration des liaisons entre deux atomes. L'absorption infrarouge par la molécule met en jeu deux types de vibration. On distingue, d'une part, les vibrations d'élongation qui font intervenir la variation de longueur de liaison, les angles que forment ces liaisons restant constants, et d'autre part les modes de déformation (dans et hors du plan) pour lesquels au contraire les liaisons gardent leur longueur mais les angles qu'elles forment varient.

Sur cette figure sont représentés les différents modes de vibration d'un groupement CH_2 .

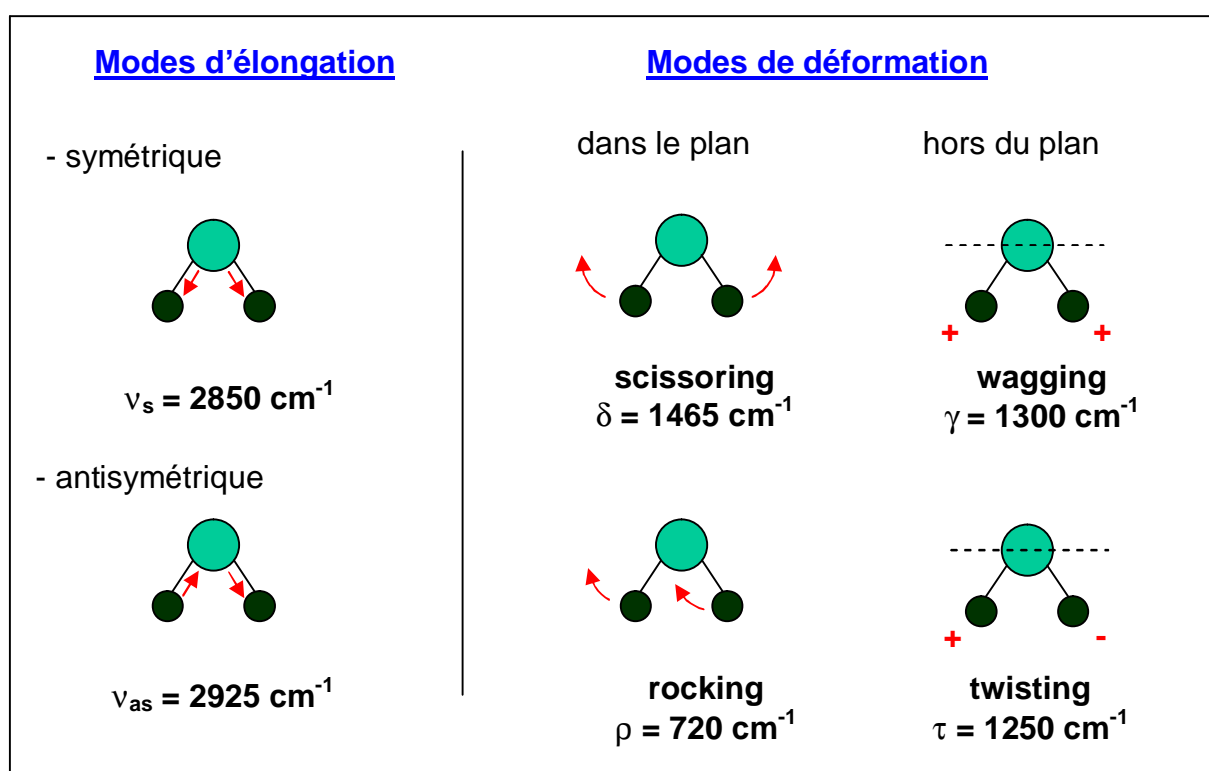


Figure 10 : Modes de vibration d'un groupement méthylène >CH_2 .

Quelques bandes caractéristiques peuvent être attribuées en fonction des atomes présents dans la molécule. La fréquence de vibration de la liaison entre deux atomes varie peu en fonction des autres atomes constituant le reste de la molécule, bien que ces petites variations soient précieuses pour l'identification chimique (cas de $\nu\text{C=O}$ dans une cétone ou dans un ester).

Voici les principales régions observées sur les spectres infrarouges :

- de 3700 cm^{-1} à 2500 cm^{-1} les vibrations d'élongation des groupements O–H, C–H, N–H
- de 2300 cm^{-1} à 2080 cm^{-1} les vibrations d'élongation des groupements C≡C, C≡N et de la liaison Si–H
- de 1900 cm^{-1} à 1300 cm^{-1} les vibrations d'élongation des liaisons C=O, C=N, C=C, N=O et N=N
- de 1650 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} les vibrations de déformation des liaisons C–H, N–H, O–H et d'élongation des liaisons C–N, C–O, C–C et Si–O.

1- 7- Analyse quantitative des spectres

L'analyse quantitative est possible en considérant l'intensité des bandes d'absorption. A partir du spectre de référence (I_0) et du spectre du même échantillon modifié (I), on calcule la variation d'absorbance par réflexion qui est définie par :

$$\Delta A = \frac{1}{N} \ln \frac{I_0}{I}$$

où N est le nombre de réflexions internes que subit le faisceau infrarouge. Dans notre géométrie, cette valeur est égale à $N = (L/e) / \tan \theta$ où L est la longueur du prisme, e l'épaisseur et θ l'angle de réflexion interne. Dans le cas où l'angle est de 45° , le nombre de réflexions est égal au rapport de la longueur de l'échantillon de silicium à son épaisseur. L'absorbance permet une étude quantitative car elle est proportionnelle à la variation de quantité de matière absorbant le rayonnement infrarouge entre l'état de référence et l'état étudié.

D'un point de vue expérimental, l'échantillon à analyser est placé dans une enceinte sous flux d'azote. Ceci permet de minimiser la présence de vapeur d'eau dans le compartiment. La vapeur d'eau présente en effet de nombreux pics d'absorption dans l'infrarouge moyen. Ces pics demeurent toujours présents sur les spectres ; il est très difficile de les faire disparaître complètement.

Les valeurs de l'absorbance données sur tous les spectres dans les chapitres suivants sont rapportées à une réflexion. De plus, l'angle des biseaux a été estimé à 45°. Nous avons donc fait l'approximation, pour tous les échantillons, que le nombre de réflexions est égal à L/e .

Cette technique de l'ATR, grâce à sa sensibilité, permet de détecter les différents modes de vibration caractéristiques des molécules présentes sur la surface et permet ainsi de valider le greffage de la monocouche. L'étude quantitative donne accès à la densité surfacique de molécules greffées sur la surface. C'est cette technique que nous utiliserons le plus dans la suite de ce travail.

2- La microscopie à force atomique (AFM)

2- 1- Généralités

La microscopie à force atomique a été mise au point en 1986 par Binnig et Rohrer,⁵⁸ peu de temps après le développement du microscope à effet tunnel (STM) par ces mêmes auteurs. La découverte du STM leur a valu le prix Nobel de physique en 1986. Le principe de la microscopie à force atomique repose sur la détection des forces d'interaction, à courte distance, entre une pointe ultra fine (le rayon de courbure de l'extrémité de la sonde est de quelques nanomètres) et la surface à étudier. L'AFM s'est imposé comme un outil incontournable de caractérisation des surfaces. Cette technique permet de déterminer la topographie des surfaces, avec une très haute résolution pouvant aller jusqu'à la résolution atomique.

2- 2- Description du fonctionnement de l'AFM

Le microscope à force atomique est constitué de trois parties principales : une pointe fine de forme pyramidale, supportée par un microlevier extrêmement souple, généralement en nitrure de silicium, un système de détection optique permettant de mesurer les déflexions du levier et un système de positionnement piézoélectrique permettant les déplacements dans les trois

directions de l'espace. L'échantillon est généralement placé sur la cale piézoélectrique et déplacé par rapport à la sonde fixe dans le plan horizontal ($x y$) (figure 11).

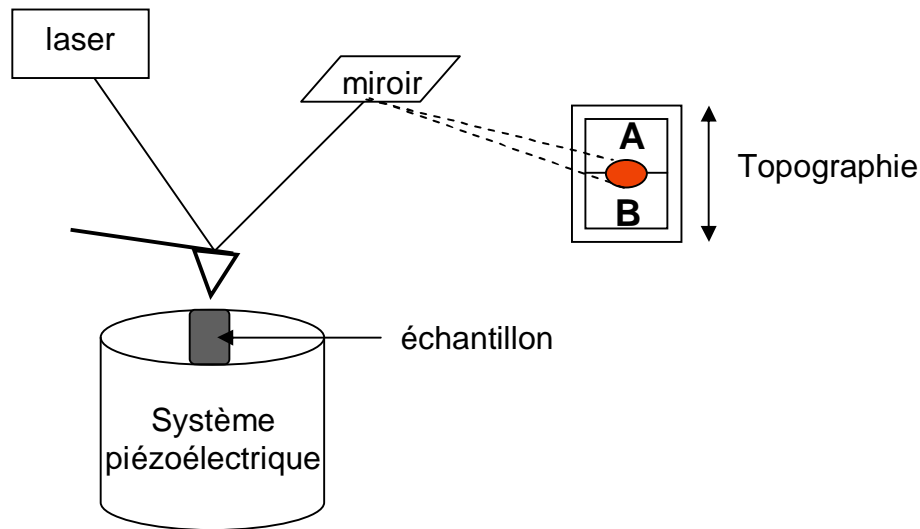


Figure 11 : Schéma de principe d'un AFM.

Les forces d'interaction agissant entre la pointe et la surface entraînent une déflexion du levier. La détection de la déflexion du levier est assurée par une méthode optique. Le faisceau d'une diode laser est focalisé sur la face arrière du levier et est réfléchi via un miroir vers un photodétecteur sensible à la position. Le détecteur est une photodiode à deux ou quatre quadrants. La diode à deux quadrants permet la détection des mouvements verticaux uniquement, c'est-à-dire qu'elle permet de révéler la topographie de la surface. La diode à quatre quadrants permet la détection des déplacements verticaux et horizontaux du levier, ces derniers étant associés à des torsions du levier. Cette analyse nécessite un alignement au préalable du spot réfléchi au centre des deux ou quatre cellules photosensibles.

Pour caractériser une surface à l'aide d'un AFM, il existe plusieurs modes d'imagerie : le mode contact continu, le mode contact intermittent et le mode non-contact. Nous ne décrirons ici que le mode contact continu, que nous avons utilisé pour imager nos surfaces.

Dans le mode contact, la pointe est maintenue en contact avec la surface de l'échantillon. Les forces d'interaction agissant entre la pointe et la surface provoquent la déflexion du levier. Au cours du balayage de l'échantillon, le signal sur la photodiode est mesuré et est comparé à

un signal de référence. Un système d'asservissement ajuste en continu la position verticale de l'échantillon afin d'annuler cette différence, c'est-à-dire afin de maintenir constantes la déflexion du levier et donc la force d'interaction pointe-surface. La déflexion du levier est utilisée comme valeur de consigne et les déplacements en z de l'échantillon sont enregistrés. Ce mode de fonctionnement est appelé le mode « force constante ». La position z en fonction des positions (x y) de l'échantillon donne la topographie de la surface étudiée.

Les interactions existant entre la pointe et la surface peuvent être représentées, en fonction de la distance les séparant, par une courbe de force. On peut se placer en un point de l'échantillon et enregistrer les variations de la déflexion du levier en fonction du déplacement vertical que l'on impose à l'échantillon. Une courbe de force typique est donnée sur la figure 12. Elle donne la déflexion verticale du levier en fonction du déplacement de l'échantillon.

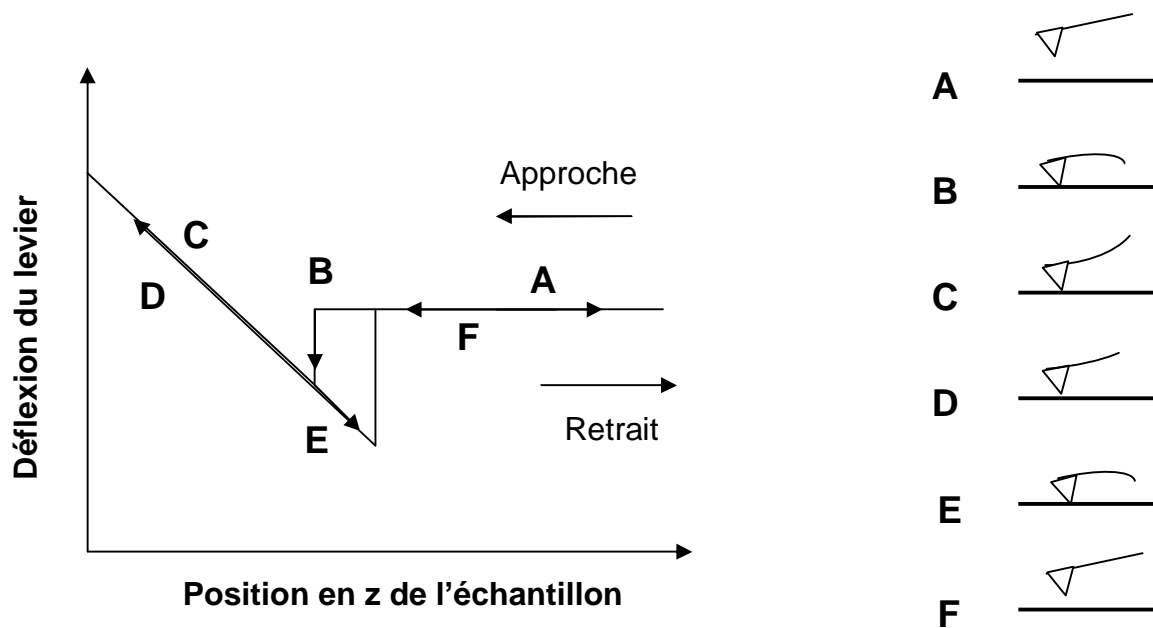


Figure 12 : Courbe typique d'approche-retrait donnant la déflexion du levier en fonction du déplacement vertical de l'échantillon.

Sur cette courbe, il existe différents régimes que l'on peut expliquer de la manière suivante. Durant l'approche, lorsque la pointe n'interagit pas encore avec la surface, la déflexion du levier est nulle (région A). Lorsque l'échantillon est proche de la pointe, la force attractive est suffisante pour faire entrer brusquement en contact l'échantillon avec la pointe (point B). Si l'échantillon continue à s'approcher de la surface alors qu'il y a contact, la déflexion du levier

augmente (zone B-C). Lorsque l'échantillon s'éloigne, la déflexion du levier diminue progressivement (région D). En continuant à éloigner l'échantillon de la pointe, on dépasse le point où s'était établi le contact, tandis que la déflexion continue à diminuer. Suite à l'action des forces d'adhésion, la pointe reste en contact avec la surface (E). L'échantillon revient ensuite à sa position d'équilibre lorsque la force de rappel du levier devient supérieure aux forces attractives (F).

2- 3- Partie expérimentale

Dans notre cas, nous avons utilisé un AFM Nanoscope (Digital Instruments) et des pointes en nitrure de silicium Si_3N_4 ayant un rayon de courbure de 10 nm et une constante de raideur de $0,12 \text{ Nm}^{-1}$. La pointe est placée au contact de l'échantillon avec une force choisie, évaluée par la mesure optique de la déflexion du levier. Le détecteur est dans ce cas une photodiode à deux quadrants. L'échantillon est déplacé de manière à effectuer un balayage de la surface en maintenant la déflexion constante. Une zone carrée de la surface est alors balayée ligne par ligne, en maintenant la déflexion du levier à la valeur de consigne. La vitesse de scan est de 1 Hz (une ligne par seconde). Le temps d'acquisition d'une image est d'environ 5 minutes. On obtient ainsi la topographie de la surface, dont la résolution dépend du rayon de courbure de la pointe utilisée (typiquement 10-50 nm) et de la taille du carré balayé (les images comportent au maximum 512×512 pixels). Deux images sont enregistrées simultanément. La première, correspondant au mode « force constante », donne la topographie de la surface, obtenue en maintenant la déflexion du levier constante et en enregistrant les déplacements en z de l'échantillon. La deuxième représente la déflexion du levier ; c'est le signal d'erreur.

Les images obtenues en mode "force constante" sont ensuite traitées à l'aide du logiciel SPIP. Les images sont aplaties (elles sont soumises à un aplanissement) en soustrayant un polynôme du second ordre, afin d'éliminer les facteurs non désirés apparus lors du balayage. Le premier facteur concerne l'inclinaison de l'échantillon par rapport au plan de balayage de la pointe. En effet, il est quasiment impossible de placer l'échantillon dans le même plan que le plan de balayage de la pointe. Cet angle d'inclinaison va donc être corrigé par le logiciel. Ce dernier permet également de corriger la courbure provoquée par le déplacement de la pointe. En effet,

la pointe parcourt un arc de cercle : la luminosité n'est donc pas la même au centre et aux bords de l'image.

3- Principe des mesures électrochimiques : mesures de capacité en solution

L'objectif de cette partie est de décrire le principe des mesures d'impédance électrochimique. Avant cela, nous allons rappeler certains aspects théoriques de l'électrochimie des semi-conducteurs. Nous décrirons notamment l'interface électrolyte / semi-conducteur.

3- 1- Rappels sur l'interface électrolyte / semi-conducteur

3- 1- 1- Les semi-conducteurs

Les propriétés électroniques des solides peuvent être décrites par la théorie des bandes. Le diagramme des bandes d'énergie représente la répartition des différents niveaux d'énergie électroniques du matériau. Les solides ont un comportement différent suivant le remplissage de ces bandes d'énergie par les électrons. Si la dernière bande contenant des électrons n'est que partiellement remplie à $T = 0 \text{ K}$, le solide est un métal. Si la dernière bande est complètement remplie (bande de valence) à $T = 0 \text{ K}$, le solide est soit un semi-conducteur soit un isolant selon la largeur de la bande interdite (séparation entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction). On considère que le matériau est un semi-conducteur lorsque la largeur de la bande interdite est inférieure ou égale à 4 eV et qu'il est isolant lorsque la largeur de la bande interdite est supérieure à 4 eV. Pour le silicium, la bande interdite est de 1,12 eV.

Le nombre de porteurs intrinsèques dans un semi-conducteur n'assure pas une conductivité suffisante. Dans le cas du silicium, par exemple, la conductivité intrinsèque à 300 K est de l'ordre de $10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Pour augmenter la conductivité du matériau, on modifie la proportion des électrons et des trous, par dopage, en introduisant des porteurs de charge, en faibles proportions, au sein de celui-ci. Ces porteurs de charge introduits dans le réseau cristallin du

semi-conducteur peuvent être caractérisés par un niveau d'énergie propre. Le dopage modifie ainsi l'énergie de Fermi du matériau. Il existe deux types de dopage : le type p et le type n.

Un semi-conducteur de type n contient des atomes possédant une valence plus élevée que le semi-conducteur. Pour le silicium qui est tétravalent, on utilise souvent le phosphore qui est pentavalent. Sur les cinq électrons de valence, quatre servent à établir les liaisons de covalence avec les quatre électrons du silicium. Le cinquième est, à basse température, lié à l'impureté phosphore. L'élément dopant est susceptible de fournir un électron, il est de type donneur. Les porteurs de charge majoritaires sont les électrons. Pour de tels matériaux, l'énergie de Fermi est proche de la bande de conduction (figure 13a).

Pour les semi-conducteurs de type p, on ajoute des atomes ayant une valence moins élevée que le semi-conducteur. C'est par exemple le cas du bore qui est trivalent. L'élément dopant est susceptible de capter un électron et de générer un trou, il est dit accepteur. Les porteurs de charge majoritaires sont les trous. Le niveau de Fermi est proche de la bande de valence (figure 13b).

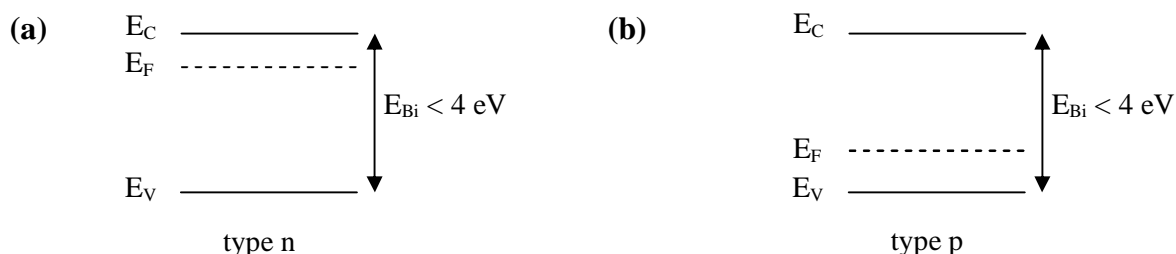


Figure 13 : Niveaux d'énergie dans le cas d'un semi-conducteur : (a) de type n ; (b) de type p.

3- 1- 2- L'électrolyte

Le semi-conducteur a été décrit par des niveaux d'énergie électroniques. La solution électrolytique est décrite par son potentiel redox. Un couple redox peut être aussi représenté par un niveau énergétique : il y a équivalence entre l'échelle des potentiels redox et l'échelle d'énergie, à un changement de signe près (figure 14). Les états électroniques dans

l'électrolyte sont définis de la façon suivante : les espèces oxydées constituent des états vacants et les espèces réduites des états occupés. On attribue ainsi aux états électroniques occupés d'un réducteur, un niveau d'énergie élevé indiquant que les électrons sont facilement cédés. De même, on attribue aux états électroniques vacants d'un oxydant, un niveau d'énergie bas indiquant que les électrons sont facilement captés. Le potentiel redox correspond à l'énergie pour laquelle il y a équiprobabilité de trouver la forme oxydée ou la forme réduite. Il représente l'équivalent pour l'électrolyte du niveau de Fermi.

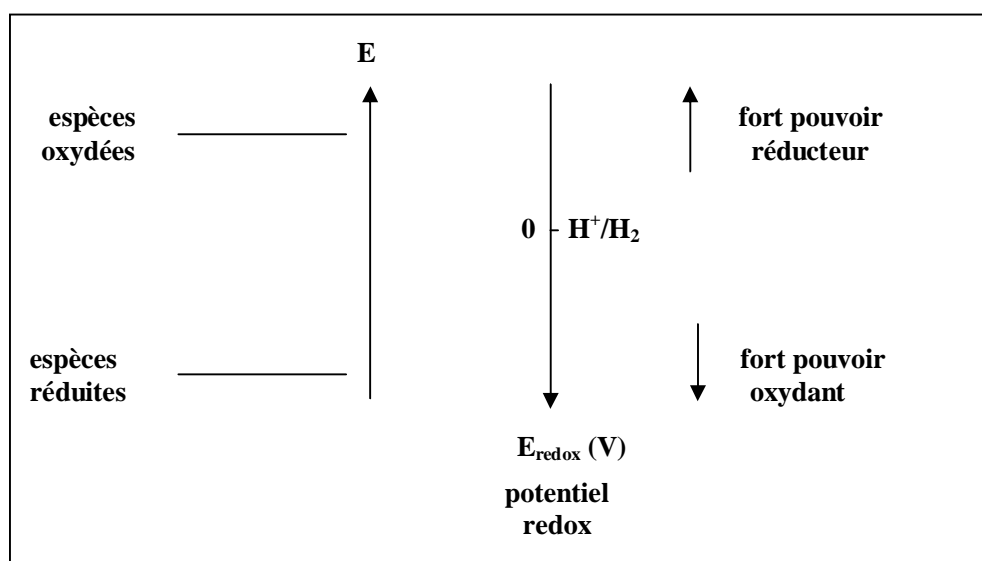


Figure 14 : Potentiel redox d'un électrolyte.

Dans le semi-conducteur, ce sont les porteurs de charge (électrons ou trous) qui assurent la conduction. Le transfert de charges peut s'effectuer soit par le transfert d'électrons au niveau de la bande de conduction, soit par celui de trous au niveau de la bande de valence. Dans l'électrolyte, ce sont les ions qui assurent la conduction.

3- 1- 3- L'interface électrolyte / semi-conducteur

Avant contact, l'électrolyte et le semi-conducteur ont en général des énergies de Fermi différentes. Lors du contact, le système évolue vers un état d'équilibre. Les niveaux de Fermi s'égalisent, ce qui se traduit par un mouvement d'électrons de la phase ayant l'énergie de Fermi la plus élevée vers la phase ayant l'énergie de Fermi la plus faible. Il en résulte la

formation de zones chargées, de même charge mais de signe contraire, de part et d'autre de l'interface : la région de charge d'espace du côté du semi-conducteur et les couches de Helmholtz et de Gouy-Chapman du côté de l'électrolyte. La zone de charge d'espace est constituée d'ions fixes (impuretés ionisées) et de charges mobiles (électrons et trous). La couche de Helmholtz est une zone délimitant une distance minimale d'approche entre les ions solvatés et la surface. Elle est délimitée par deux plans chargés. Le premier plan correspond aux molécules de solvant ; cette couche est appelée couche interne de Helmholtz. Les ions, eux, se situent sur le plan externe de Helmholtz. La couche de Gouy-Chapman est une zone située dans l'électrolyte, due à un excès d'ions d'un signe donné. Pour un électrolyte suffisamment concentré, on montre que son épaisseur est faible et qu'elle se confond avec la couche de Helmholtz, ce qui permet de la négliger. Dans la suite de ce travail, nous ne tiendrons pas compte de la couche de Gouy-Chapman.

La densité de charges libres présente dans le semi-conducteur est beaucoup plus faible que celle présente dans la solution électrolytique de concentration $C = 0,1 \text{ M}$. En effet, les ordres de grandeur sont les suivants : $N = 10^{15} \text{ à } 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dans le solide et $N = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ dans le liquide. Il en résulte que la zone chargée s'étend essentiellement dans le semi-conducteur ("charge d'espace"). La présence de cette zone dans le semi-conducteur entraîne l'existence d'un champ électrique dans cette région, qui se traduit par une courbure des bandes d'énergie. A l'équilibre thermodynamique, la courbure des bandes est contrôlée par l'égalisation des énergies de Fermi de part et d'autre de l'interface. Suivant le sens de la courbure, on distingue trois situations différentes de la zone de charge d'espace. Ces situations sont illustrées sur la figure 15, dans le cas d'un semi-conducteur de type n.

Dans le cas où le niveau de Fermi du semi-conducteur est égal à celui de l'électrolyte, il n'y a pas de transfert de charges. Les bandes ne se courbent pas. Le semi-conducteur est dit en situation de bandes plates. Cette situation de bandes plates correspond à une absence de charge d'espace dans le semi-conducteur ; dans ce cas, la différence de potentiel entre la surface et le volume du semi-conducteur est nulle.

Lorsque le niveau de Fermi du semi-conducteur est supérieur à celui de l'électrolyte, l'égalisation des niveaux de Fermi lors du contact est assurée par un transfert d'électrons du semi-conducteur vers l'électrolyte. A l'équilibre, la surface du semi-conducteur est appauvrie en porteurs majoritaires : la couche de charge d'espace est une couche d'appauvrissement. La

zone de charge d'espace du semi-conducteur est constituée de charges positives. Le reste du semi-conducteur est neutre. Il s'ensuit une réorganisation des dipôles et des ions du côté de l'électrolyte, assurant l'électroneutralité du système. La densité d'électrons libres a diminué dans le semi-conducteur ; à cette diminution est associée une courbure des bandes vers le haut dans le semi-conducteur. C'est le régime de déplétion. Si la courbure de bandes n'est pas trop importante, la densité de trous libres dans cette zone est petite. La charge d'espace est essentiellement due aux donneurs ionisés.

Dans le cas où le niveau de Fermi du semi-conducteur est inférieur à celui de l'électrolyte, les électrons passent cette fois-ci de l'électrolyte vers le semi-conducteur. La surface du semi-conducteur est enrichie en électrons. Il y a accumulation des porteurs majoritaires dans la zone de charge d'espace. Les bandes d'énergie du semi-conducteur de type n sont courbées vers le bas.

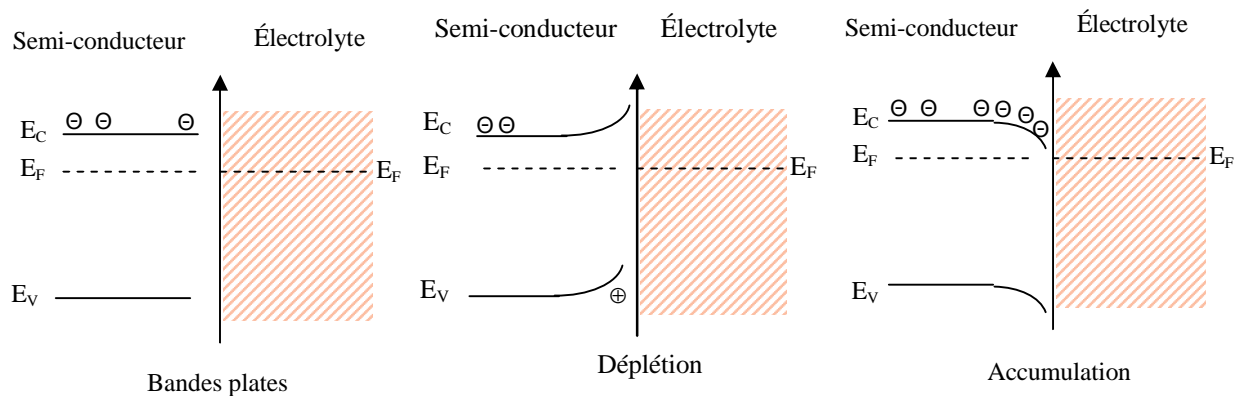


Figure 15 : Représentation schématique des trois situations possibles de la zone de charge d'espace dans le cas d'un semi-conducteur de type n.

La courbure des bandes peut être modifiée par une polarisation imposée au semi-conducteur. Un potentiel V est appliqué au semi-conducteur par l'intermédiaire d'un potentiostat. Toute variation du potentiel imposé au semi-conducteur intervient uniquement au niveau de la charge d'espace du côté du semi-conducteur. Elle se traduit par un décalage en bloc des bandes et du niveau de Fermi au sein du matériau. En fonction de la polarisation appliquée, on se situe dans l'une des deux situations évoquées auparavant : en déplétion ou en accumulation.

Défauts électroniques

Les états en surface occupent des niveaux d'énergie qui peuvent recouvrir ou non les bandes qui existent au sein du semi-conducteur. Les états qui apportent le plus de perturbations sont ceux qui possèdent des niveaux d'énergie situés dans la bande interdite ; c'est typiquement le cas des liaisons pendantes.

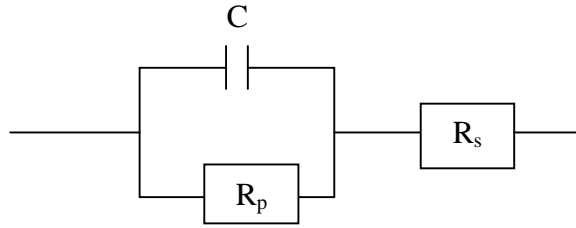
Le contact entre la surface du semi-conducteur et la solution induit une perturbation des états en surface. Les liaisons pendantes des atomes du semi-conducteur peuvent interagir avec les orbitales moléculaires de l'électrolyte, ce qui peut modifier la distribution en énergie des états de surface situés dans la bande interdite du semi-conducteur. En présence d'un oxyde en surface, l'interface silicium/oxyde comporte en général une concentration superficielle non négligeable de liaisons pendantes auxquelles sont associés des états de surface.

3- 2- Mesures électriques

Les propriétés électroniques des interfaces silicium/monocouche organique ont été étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique. Nous allons décrire dans cette partie le principe de ces mesures.^{59, 60}

3- 2- 1- Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique

Le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur l'application d'une perturbation sinusoïdale en potentiel, de faible amplitude et de fréquence $\omega/2\pi$, superposée à la polarisation continue, et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant de réponse. L'impédance du système est le rapport de la variation de tension sur la variation de courant. On se place dans un régime linéaire. Pour cela, l'amplitude du signal appliqué doit être faible ($< 25\text{mV}$). La "capacité différentielle" totale de l'interface électrolyte / semi-conducteur peut alors être déduite de ces mesures d'impédance en modélisant le comportement électrique de l'interface par le circuit équivalent donné sur la figure 16.



Avec : R_s : résistance de la solution (de l'électrolyte)

C : capacité de l'interface

R_p : résistance de transfert

Figure 16 : Représentation du circuit équivalent de l'interface électrochimique électrolyte / semi-conducteur.

L'impédance complexe équivalente Z associée à ce circuit est déterminée par l'expression suivante :

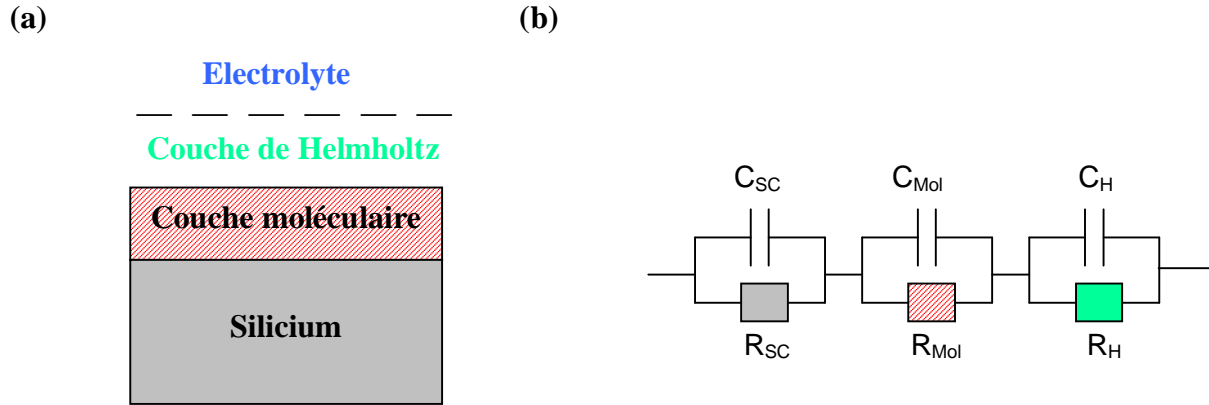
$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{1/R_p + j C \omega} \quad \text{avec } Z(\omega) = Z' - j Z''$$

$$\text{Soit } Z' = \frac{R_s + R_p + R_s (R_p C \omega)^2}{1 + (R_p C \omega)^2} \quad \text{et } Z'' = \frac{R_p^2 C \omega}{1 + (R_p C \omega)^2}$$

$$\text{A haute fréquence, } (R_p C \omega) \gg 1 \text{ alors } Z'' \approx \frac{1}{C \omega}$$

La capacité totale de l'interface est donc déduite de la partie imaginaire de l'impédance, en traçant la courbe $1/Z''\omega$ en fonction du potentiel.

A partir de la capacité totale, nous pouvons déterminer la capacité de la couche moléculaire greffée sur le silicium en affinant la modélisation de l'interface par le circuit électrique équivalent donné en figure 17.



Avec : C_{SC} : capacité de charge d'espace du semi-conducteur
 C_{Mol} : capacité de la couche moléculaire
 C_H : capacité de la couche de Helmholtz

Figure 17 : *a) schéma de l'interface semi-conducteur/électrolyte. b) circuit électrique équivalent.*

Voici alors l'expression de la capacité totale de l'interface :

$$\frac{1}{C_{Tot}} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{Mol}}$$

La capacité totale est alors déterminée à partir de la plus petite capacité.

En régime d'accumulation ($V_s < 0$), et dans l'approximation classique de Poisson-Boltzmann, la capacité de charge d'espace est donnée par l'expression suivante :

$$C_{SC} \approx \left(\frac{q^2 \epsilon_{Si} \epsilon_0 N_D}{2kT} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{-q V_s}{2kT} \right)$$

C_{SC} est très grand pour $-V_s \gg kT/q$. Il faut donc se placer en régime d'accumulation forte car $1/C_{SC}$ devient négligeable. La capacité totale est dominée par C_H et C_{Mol} .

On a alors :

$$\frac{1}{C_{\text{Tot}}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{\text{Mol}}} \quad \text{soit} \quad \boxed{C_{\text{Tot}} = \frac{(C_{\text{Mol}} \times C_H)}{(C_{\text{Mol}} + C_H)}}$$

Par la suite, en régime d'accumulation, on notera cette capacité totale $C_{\text{Mol,H}}$.

En régime de déplétion ($V_s > 0$), C_{SC} est petit et domine la capacité totale.

$$\frac{1}{C_{\text{Tot}}} \approx \frac{1}{C_{\text{SC}}}$$

La figure 18 représente l'allure d'une courbe de capacité en fonction du potentiel obtenue dans le cas d'une surface de silicium, de type n, modifiée par une couche moléculaire. On distingue deux régimes sur cette courbe. Lorsque le potentiel imposé est supérieur au potentiel de bandes plates V_{FB} , la capacité est dominée par la capacité de la charge d'espace C_{SC} . Le silicium se retrouve dans une situation d'appauvrissement de porteurs de charge majoritaires à l'interface. On est en régime de déplétion. Les bandes se courbent vers le haut. La capacité augmente ensuite de façon exponentielle à partir du potentiel de bandes plates V_{FB} . La capacité atteint enfin une limite de saturation qui correspond approximativement à la valeur de la capacité $C_{\text{Mol,H}}$ puisque $1/C_{\text{SC}}$ devient négligeable. Dans ce cas, les porteurs majoritaires sont les électrons. Ils s'accumulent à l'interface. Le silicium se retrouve dans une situation d'accumulation de porteurs de charges majoritaires à l'interface. On est en régime d'accumulation. Les bandes se courbent vers le bas.

En régime de déplétion, la capacité du semi-conducteur domine la capacité totale. En se plaçant dans ces conditions ($V > V_{\text{FB}}$), il est possible de tracer un diagramme de Mott-Schottky. Nous pouvons alors déduire de cette droite la valeur du potentiel de bandes plates V_{FB} et la densité de donneurs de l'échantillon N_D .

En régime d'accumulation, la capacité totale dépend principalement de la capacité de la couche de Helmholtz et de la capacité de la couche moléculaire.

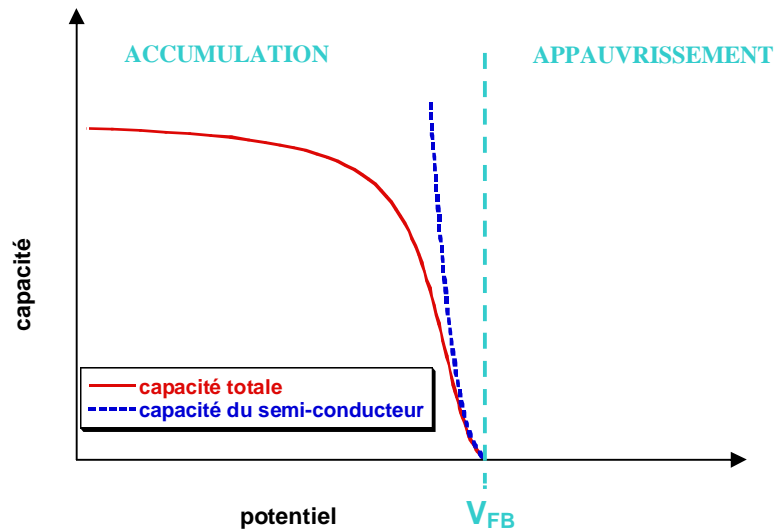


Figure 18 : Allure d'une courbe théorique de capacité en fonction du potentiel et courbure des bandes énergétiques suivant que l'on est en régime de déplétion ou d'accumulation. Cas d'un échantillon de type n.

La capacité de la couche de Helmholtz est déterminée en traçant la courbe de capacité en fonction du potentiel, en régime d'accumulation, pour une surface hydrogénée, en contact avec un électrolyte. L'épaisseur de la couche moléculaire est infiniment petite ; on peut considérer que la solution est directement en contact avec le semi-conducteur. On ne tient donc compte que de C_{SC} et C_H .

L'interface semi-conducteur/électrolyte fonctionne comme deux capacités en série. La résultante de ces deux capacités en série est donnée par :

$$\frac{1}{C_{Tot}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{SC}}$$

Avec C_{Tot} = capacité totale,

C_{SC} = capacité de la charge d'espace dans le semi-conducteur

C_H = capacité de la couche de Helmholtz

D'après cette expression, on voit que l'on peut déterminer la capacité de la couche de Helmholtz en se plaçant en régime d'accumulation, en supposant que C_{SC} suit l'approximation de Poisson-Boltzmann (la capacité C_{SC} est très grande en accumulation). La valeur de la capacité de la couche de Helmholtz que nous avons trouvée expérimentalement est de $3,5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ (figure 19).

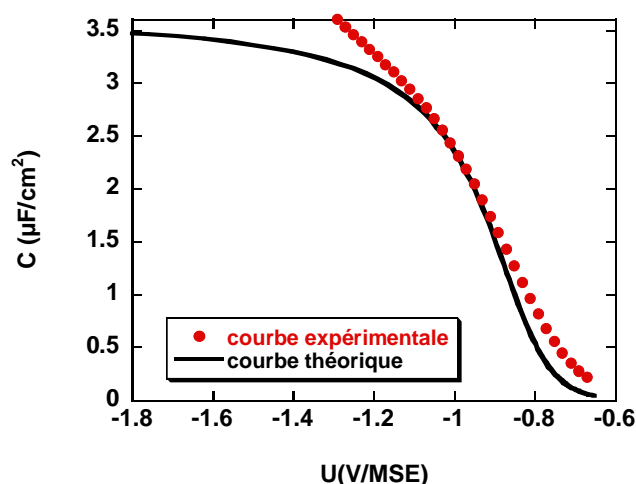


Figure 19 : Courbe de capacité en fonction du potentiel pour une surface de silicium hydrogénée.

En connaissant la valeur de C_H , il est possible de déterminer la capacité de la couche moléculaire. Celle-ci est obtenue en traçant la courbe de capacité en fonction du potentiel pour une surface modifiée. Pour déterminer la valeur de la capacité de la couche moléculaire, nous avons ajusté une courbe théorique à la courbe expérimentale obtenue. Pour cela, un modèle a été établi. Dans ce modèle, la valeur de la capacité $C_{Mol,H}$ est le seul paramètre ajustable. Les autres paramètres de ce modèle sont le dopage N_D ainsi que le potentiel de bandes plates, extraits du diagramme de Mott-Schottky, la capacité de la couche de Helmholtz, fixée à $3,5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, et l'épaisseur d de la couche. Dans notre cas, l'épaisseur n'a pas été déterminée expérimentalement. Celle-ci a été déduite d'une modélisation, en tenant compte de l'inclinaison des molécules sur la surface et des longueurs de la liaison Si-C, des liaisons C-C du squelette carboné et des liaisons du groupement terminal de la molécule greffée. Connaissant la capacité de la couche de Helmholtz, nous en déduisons la capacité de la couche moléculaire.

On assimile cette couche moléculaire à un condensateur plan :

$$C_{\text{Mol}} = \frac{\epsilon_{\text{eff}} \epsilon_0}{d}$$

avec ϵ_{eff} : la constante diélectrique effective,
 ϵ_0 : la permittivité du vide,
 d : l'épaisseur de la couche

La couche moléculaire est considérée comme un mélange de molécules organiques et de solvant. La constante diélectrique obtenue par ce modèle correspond à la constante diélectrique effective, c'est-à-dire qu'il s'agit de la résultante des constantes diélectriques des deux milieux (couche moléculaire ϵ_{Mol} et solvant ϵ_{Sol}). La valeur de ϵ_{eff} rend compte de la compacité de la couche. En effet, plus cette valeur est faible (typiquement 2,3 pour une couche alkyle) et plus la couche est compacte. Dans le cas de couches très peu denses, le solvant peut pénétrer dans la couche et la constante diélectrique effective augmente, ceci en raison de la valeur de la constante diélectrique de l'eau ($\epsilon = 80$)

Les fractions occupées par les molécules et par le solvant peuvent être calculées, selon une approximation de milieu effectif. Le modèle le plus couramment utilisé est celui de Bruggeman (éq. 1).^{61, 62}

$$f_{\text{Mol}} \times \left(\frac{\epsilon_{\text{Mol}} - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_{\text{Mol}} + \kappa \epsilon_{\text{eff}}} \right) + (1 - f_{\text{Mol}}) \times \left(\frac{\epsilon_{\text{Sol}} - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_{\text{Sol}} + \kappa \epsilon_{\text{eff}}} \right) = 0 \quad (\text{éq. 1})$$

avec $\kappa = 2$ dans le cas d'inclusions sphériques,

$\kappa = 1$ pour des inclusions cylindriques, orientées parallèlement à la surface

ou $\kappa = \infty$ pour des inclusions cylindriques, orientées perpendiculairement à la surface.

Dans notre cas, nous prendrons une valeur de κ de 2.

3- 2- 2- Montage expérimental

Les mesures capacité-potentiel $C(V)$ sont réalisées dans une cellule en téflon à trois électrodes (figure 20). Le substrat utilisé pour effectuer les mesures $C(V)$ est de type n et possède une résistivité de $1-10 \Omega \text{ cm}$. L'échantillon de silicium sert d'électrode de travail. La contre-électrode est une grille de platine. L'électrode de référence, qui sert à mesurer le potentiel de la solution, est un fil de palladium chargé en hydrogène. Pour charger cette électrode, on plonge l'électrode dans une solution de H_2SO_4 (0,1 M) et on applique un potentiel négatif ($-2,5 \text{ V}$ pendant 10 minutes). Cette électrode se décharge lentement dans le temps : on contrôle son potentiel par rapport à une électrode au sulfate mercurieux MSE. La cellule est remplie avec de l'acide sulfurique H_2SO_4 (0,1 M), de façon à ce que toutes les électrodes soient immergées dans la solution. La cellule est à l'abri de la lumière (cage de Faraday) et est constamment dégazée par bullage d'azote.

La face avant de l'échantillon est en contact avec l'électrolyte. Le contact électrique est pris sur la face arrière. Pour assurer un bon contact arrière ohmique, la face arrière est dépolie, avec du papier abrasif, pour ôter la couche greffée. Une couche d'InGa est appliquée sur la face arrière de l'échantillon et sur la partie inox du bas de la cellule.

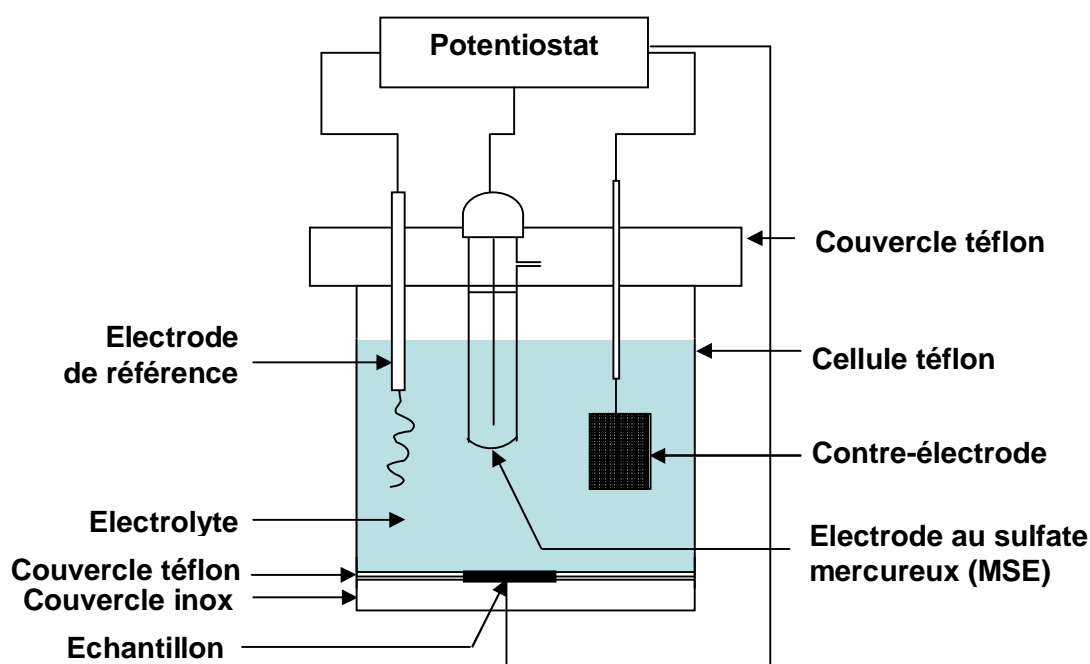


Figure 20 : Schéma de la cellule électrochimique.

Ce montage potentiostatique va nous permettre d'imposer un potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et de mesurer le courant entre la contre-électrode et l'électrode de travail.

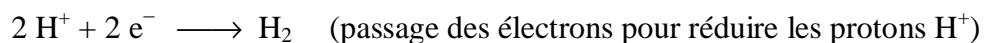
3- 2- 3- Mesures $C(V)$

L'objectif étant de connaître la capacité de la couche moléculaire, on se place en régime d'accumulation pour des raisons que l'on a expliquées auparavant. On travaille avec du silicium de type n. On impose donc un potentiel plus négatif que le potentiel de bandes plates. La surface va alors être enrichie en électrons, porteurs de charge majoritaires. Expérimentalement, on impose un potentiel continu de 0 V à -1,5 V (par rapport à l'électrode de référence), à l'aide d'un potentiostat, auquel on ajoute une tension sinusoïdale de faible amplitude (25 mV) et de fréquence variant entre 200 Hz et 20 kHz. Le logiciel Fra permet de tracer les courbes de capacité en fonction du potentiel.

On travaille avec des fréquences suffisamment élevées pour avoir un courant capacitif maximum et donc le minimum de contribution faradique. Cela correspond à un déphasage de l'ordre de 90° entre la tension sinusoïdale appliquée et le courant qui en résulte. Dans ce cas, la résistance est nulle et l'impédance de l'interface est purement capacitive. Nous pouvons donc attribuer l'impédance à une capacité. Le domaine de fréquence est déterminé expérimentalement. Nous travaillons dans une gamme de fréquence où la mesure de la capacité ne dépend pas de la fréquence appliquée. Typiquement, les courbes $C(V)$ sont enregistrées à des fréquences comprises entre 1 kHz et 20 kHz. Les données sont ensuite examinées en considérant les valeurs obtenues pour une fréquence de 1 kHz puisque les états de surface répondent mieux à basse fréquence. Au cours de la mesure, on vérifie que la valeur du déphasage reste proche de 90° pour rester dans un domaine capacitif.

La mesure de capacité est réalisée une dizaine de minutes après avoir mis le semi-conducteur et l'électrolyte en contact. Ceci permet une stabilisation du potentiel de circuit ouvert, que l'on note OCP. C'est la valeur que va prendre l'électrode de travail lorsque le semi-conducteur et l'électrolyte sont mis au contact.

La réduction des protons a lieu à environ $-1,1$ V par rapport à l'électrode de référence. Il ne faut donc pas se placer à des potentiels plus négatifs puisque le dégagement de H_2 vient perturber la solution :



Dans les chapitres 2, 3 et 4, ces mesures d'impédance électrochimique nous permettront d'étudier les propriétés électroniques des interfaces silicium/ monocouche organique et de déterminer la compacité des couches obtenues.

*Chapitre 3 : Surfaces modifiées par des
chaînes alkyles*

La modification de la surface du silicium par des espèces organiques suscite un intérêt croissant depuis le milieu des années 1990.^{1, 2} Les monocouches organiques greffées de façon covalente sur des surfaces de silicium hydrogénées, Si(111)-H, présentent une stabilité chimique acceptable^{34, 36} et possèdent de bonnes propriétés électroniques.^{59, 63, 64} Par ailleurs, l'attachement covalent de monocouches sur une surface de silicium permet l'incorporation d'une grande variété de groupements fonctionnels sur la surface. Les bonnes propriétés des surfaces modifiées permettent d'envisager de nombreuses applications dans le domaine de la micro-électronique et des biocapteurs^{65, 66} (détection électrique de molécules biologiques).

Ce chapitre se compose de trois parties. La première partie est consacrée à la description du mode opératoire que nous avons suivi pour la préparation des surfaces de silicium hydrogénées et à la caractérisation de ces surfaces. Dans une seconde partie, nous décrirons le protocole expérimental utilisé pour préparer nos surfaces de silicium modifiées. La dernière partie est consacrée au greffage de chaînes alkyles sur une surface de silicium hydrogénée. Nous étudierons la compacité des couches et leurs propriétés électroniques, en fonction de la longueur de la chaîne carbonée et de la méthode de greffage.

1- Préparation et caractérisation des surfaces de silicium hydrogénées

1- 1- Préparation des surfaces de silicium hydrogénées

La qualité des surfaces préparées dépend de plusieurs paramètres tels que la qualité du substrat et la qualité des solutions de nettoyage et de décapage utilisées. Des solutions aqueuses de H₂O₂ 30%, H₂SO₄ 96% et NH₄F 40% de qualité semi-conducteur ou ppb (parties par milliard) (VLSI) sont commercialisées par Olin et Merck. La préparation de la surface de silicium hydrogénée consiste en deux étapes : le nettoyage et le décapage.

Le nettoyage consiste à éliminer toutes les contaminations organiques, celles-ci empêchant la dissolution du silicium. Il est donc important de les ôter avant l'étape de décapage. Pour éliminer ces contaminations présentes sur la surface, l'échantillon de silicium est immergé

pendant 30 minutes à 90°C dans un mélange $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 = 3/1$ (v/v), appelé solution piranha. Toutes les réactions d'hydrogénation sont réalisées dans des piluliers en Téflon. La pince et les piluliers sont lavés au piranha avant chaque utilisation. L'échantillon est ensuite rincé abondamment à l'eau ultrapure (18,2 M Ω cm) et gardé dans l'eau pure afin d'éviter toute contamination organique de la surface. Il est primordial de bien rincer les échantillons à l'eau : un mauvais rinçage entraînerait une acidification de la solution et donc une diminution du pH.

Le décapage consiste à retirer la couche d'oxyde native présente à la surface du silicium et à former une surface hydrogénée Si(111)-H atomiquement plane par dissolution du silicium. Le décapage est une étape très délicate. Pour obtenir ces surfaces idéalement planes, les conditions doivent être parfaitement contrôlées. Celles-ci ont été détaillées précédemment (chapitre 1). D'un point de vue expérimental, l'attaque est réalisée par immersion du silicium Si(111) dans une solution de fluorure d'ammonium NH_4F à 40%, de pH 8-9, additionnée de sulfite d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, pour ôter l'oxygène dissous présent dans la solution de NH_4F . L'échantillon est maintenu dans cette solution pendant 15 minutes. La surface de silicium est finalement rincée rapidement à l'eau ultrapure. La surface hydrogénée obtenue est hydrophobe.

Nous avons également vu que la qualité des substrats est améliorée par la présence d'une partie dépolie sur l'échantillon. Les mesures électriques sont réalisées sur des échantillons polis sur une seule face. Pour les caractérisations par infrarouge, nous avons utilisé du silicium poli sur les deux faces. Dans ce cas, il est nécessaire de dépolir une zone de la surface polie à l'aide d'un papier abrasif pour créer une zone rugueuse. La réaction de décapage s'accompagne de la formation de dihydrogène gazeux. Les bulles se forment sur la partie dépolie et laissent ainsi la surface polie propre et homogène.

La surface hydrogénée s'oxyde assez facilement à l'air. Elle est stable à l'échelle de quelques dizaines de minutes. Au-delà, il est nécessaire de conserver l'échantillon hydrogéné sous azote pour éviter sa dégradation. Dans notre cas, cette surface sera préparée juste avant d'être modifiée.

1- 2- Caractérisation des surfaces de silicium hydrogénées

1- 2- 1- Caractérisation par AFM

La figure 21 montre des images AFM, à différentes échelles, d'une surface Si(111)-H, obtenue par dissolution du silicium dans une solution de NH_4F 40%, pendant 15 minutes. La désorientation de ce silicium est de $0,2^\circ$. On retrouve la structure en marches d'escalier. On distingue une succession de terrasses atomiquement planes séparées par des marches monoatomiques, d'une hauteur de 3 \AA , correspondant à une bicouche de silicium (la distance entre deux plans cristallographiques est de $3,14 \text{ \AA}$).¹⁷ Celles-ci sont rectilignes et parallèles. Pour ces surfaces, les terrasses font environ 100 nm de large. Ces images montrent la propreté des surfaces sur un domaine de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$.

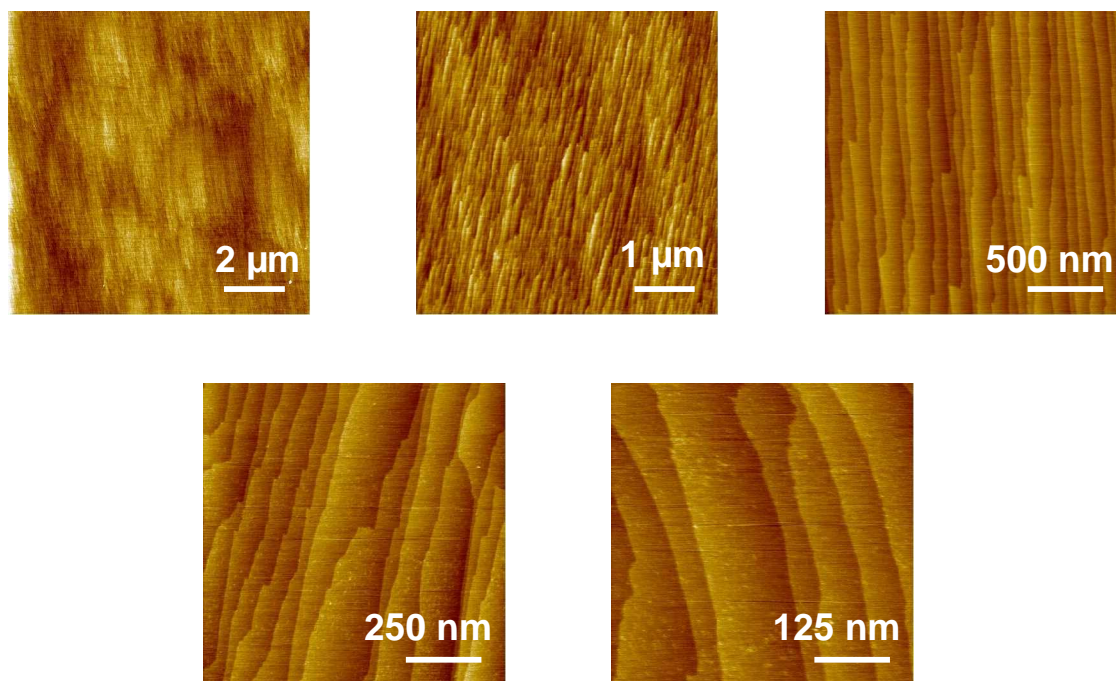


Figure 21 : Images AFM de surfaces hydrogénées Si(111)-H, à différentes échelles.

1- 2- 2- Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les surfaces hydrogénées que nous avons préparées ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier, en mode ATR. Idéalement, sur une surface hydrogénée de silicium Si(111)-H, il n'y a qu'une seule liaison Si-H par atome de silicium et celle-ci est perpendiculaire à la surface.¹² La vibration d'élongation de cette liaison (νSiH à 2083 cm^{-1}) ne doit donc être détectée qu'en polarisation p. Le spectre infrarouge de la surface hydrogénée de la figure 22a, enregistré en polarisation p et s, montre la présence d'un pic fin centré à 2083 cm^{-1} , très intense en polarisation p et relativement faible en polarisation s. Nous avons pris comme référence le spectre de la surface oxydée (20 min dans le piranha, à chaud). Deux explications peuvent être suggérées quant à la présence d'un signal visible en polarisation s. Une légère désorientation du polariseur peut engendrer la présence d'un pic en polarisation s ; dans ce cas, le champ électrique infrarouge n'est pas strictement parallèle à la surface. D'autre part, nous travaillons avec un substrat de silicium vicinal, c'est-à-dire composé de marches. Le champ électrique parallèle à la surface a donc une composante perpendiculaire aux terrasses. De plus, il peut éventuellement être déformé au niveau des bords de marches et ne plus être exactement parallèle à la surface en certains points de la surface. Ce champ a alors une composante parallèle et une composante perpendiculaire à la surface. En tout état de cause, l'intensité du pic en polarisation p, comparée à celle du pic en polarisation s, prouve que les liaisons Si-H sont perpendiculaires à la surface. Ceci nous offre donc un bon instrument de contrôle de la surface de départ.

Sur certains spectres de surfaces de silicium hydrogénées, nous pouvons noter la présence d'un deuxième pic à 2070 cm^{-1} (figure 22b). Ce pic correspond à des monohydrures de marches alors que le pic de vibration à 2083 cm^{-1} est relatif aux monohydrures de terrasses. Dans le cas des surfaces de silicium hydrogénées faiblement désorientées et bien préparées, on ne devrait voir que ce dernier pic.

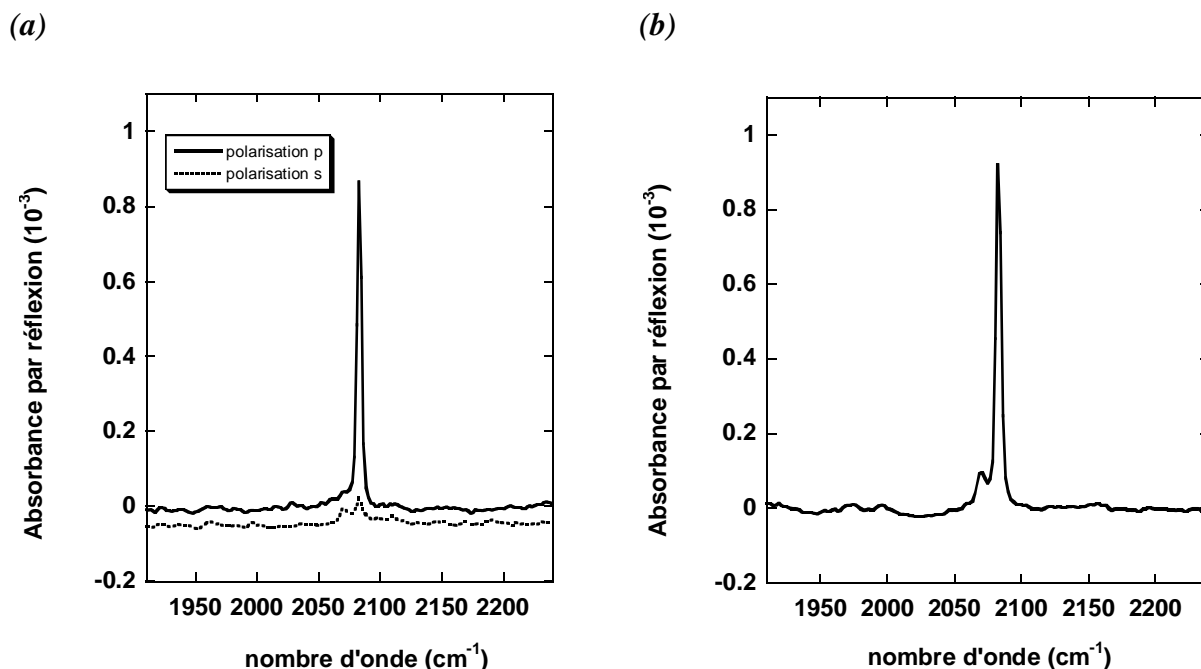


Figure 22 : (a) Effet de la polarisation sur l'absorption de νSiH sur une surface $\text{Si}(111)$ hydrogénée, (b) surface $\text{Si}(111)$ hydrogénée, constituée de monohydrides de terrasses et de monohydrides de marches ; dans les deux cas, la référence est la surface oxydée (nettoyée au piranha).

Pendant la modification, les liaisons Si-H sont remplacées par des molécules. Il y a donc apparition de nouveaux pics visibles en infrarouge. La modification est mise en évidence par l'apparition de ces pics de vibration et la disparition partielle du pic associé à la liaison Si-H . Nous verrons dans les prochains chapitres comment cette modification est mise en évidence.

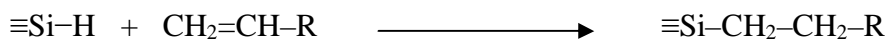
Après le greffage, environ 50% des Si-H sont substitués ; les autres groupements restent intacts. Cependant, les groupements Si-H restant sur la surface après la modification ne se retrouvent plus dans le même environnement. Ils interagissent avec les molécules greffées. Ceci se traduit par un élargissement du pic à 2083 cm^{-1} . Les SiH restants sont alors représentés par un pic large, vers 2080 cm^{-1} . L'aire de ce pic large devrait être égale environ à la moitié de l'aire du pic à 2083 cm^{-1} que l'on perd.

2- Préparation des surfaces de silicium modifiées par des couches organiques

Pour l'ensemble des greffages réalisés au cours de ce travail, et avant chaque utilisation, la verrerie est soigneusement lavée aux solvants (acétone, éthanol) et au détergent afin d'éliminer le maximum de contaminations organiques. La verrerie est ensuite rincée à l'eau ultrapure puis séchée toute une nuit à l'étuve. Pour éviter toute oxydation de la surface, il faut travailler en absence totale d'eau et d'oxygène. Pour l'ensemble des réactions effectuées, toutes les solutions sont dégazées à chaud, sous argon, dans des Schlenks. Les produits de greffage proviennent du fournisseur Aldrich. Les alcènes non fonctionnalisés sont purifiés par passage sur colonne de silice, afin d'éliminer l'eau et les impuretés (peroxydes) éventuellement présents dans les produits de greffage. Pour cela, nous utilisons du Fluorisil, qui contient des groupements MgO, capables de retenir l'eau. Tous les solvants de rinçage (THF, dichlorométhane et acide acétique) sont de qualité HPLC.

Les monocouches organiques sont réalisées par hydrosilylation, c'est-à-dire qu'elles sont préparées par réaction entre une surface de silicium hydrogénée et un alcène. Cette réaction consiste en l'insertion d'une liaison insaturée carbone - carbone dans une liaison silicium - hydrogène. La liaison Si-H est faiblement réactive car peu polaire. Il faut donc l'activer. Cette réaction d'addition est initiée thermiquement, photochimiquement ou en présence d'un catalyseur. La monocouche résultante est directement liée à la surface du silicium par une liaison covalente Si-C.

Voici alors la réaction obtenue :



La modification de la surface se fait juste après la préparation de l'échantillon car la surface hydrogénée manque de stabilité. Expérimentalement, la surface de silicium hydrogénée est transférée rapidement, sous argon, dans le tube de Schlenk contenant le réactif désoxygéné (barbotage d'argon). La couche de fonctionnalisation est réalisée par greffage moléculaire direct de la surface selon une réaction photochimique (irradiation UV à 312 nm), thermique

(chauffage une nuit à 200°C) ou en présence d'un catalyseur (EtAlCl_2 , 15%) en chauffant une nuit à 100°C. Nous ne détaillerons ici que les méthodes de greffage que nous avons utilisées pour préparer nos surfaces modifiées.

Greffage par voie photochimique

Il s'agit d'irradier le réactif à une longueur d'onde appropriée pour activer la réaction.^{40, 53} Dans notre cas, l'irradiation se fait à 312 nm pendant trois heures. Pour cette réaction, un mécanisme basé sur une réaction radicalaire en chaîne a été proposé par Chidsey (figure 6).

Greffage par voie thermique

La réaction peut également être initiée par voie thermique.^{28, 29, 30, 31, 32} La température de chauffage est déterminée expérimentalement. Nous avons observé que la température et la durée de chauffage sont des paramètres importants pour l'obtention de couches compactes. Par la suite, les échantillons préparés par voie thermique sont chauffés à 200°C pendant 20 heures.

Greffage par voie catalytique

Une autre voie d'accrochage consiste à utiliser un catalyseur pour promouvoir la substitution. Le catalyseur utilisé est le chlorure d'éthyle aluminium, comme cité dans la littérature.^{33, 34, 35, 36} Ce dernier active les liaisons Si-H et facilite ainsi la réaction d'hydrosilylation. Le mécanisme de cette réaction catalytique est explicité au chapitre 1 (figure 7). Expérimentalement, on introduit le catalyseur dans la solution de greffage (15% en volume). La réaction se fait à 100°C pendant 20 heures.

Rinçages des surfaces modifiées

Dans le cas du greffage de chaînes alkyles par voie thermique ou photochimique, l'échantillon est rincé au THF puis dans le dichlorométhane. Dans le cas de la modification par voie catalytique, l'échantillon est tout d'abord rincé avec ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, 3% dans le THF) afin d'éliminer toute trace de catalyseur. La surface est ensuite rincée aux solvants habituels (THF

puis dichlorométhane). Pour les couches moléculaires fonctionnalisées, les rinçages sont différents. Dans le cas du greffage de fonctions acides à la surface du silicium, le solvant est l'acide acétique. Le choix de ce solvant sera expliqué au chapitre 3.

Les couches moléculaires obtenues sont compactes et résistantes chimiquement (formation de liaisons covalentes silicium-carbone). La figure 23 représente schématiquement la modification par un alcène de la surface de silicium hydrogénée (réaction d'hydrosilylation).

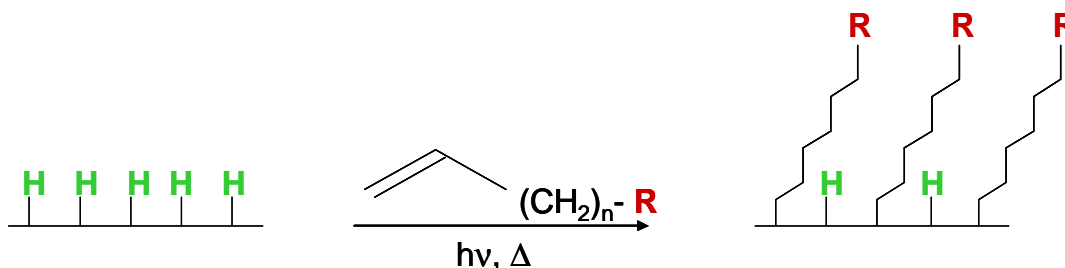


Figure 23 : Modification de la surface de silicium hydrogénée Si(111)-H par un alcène (R = groupement méthyle ou groupement fonctionnel).

Toutes les liaisons Si-H ne réagissent pas. Approximativement 50% des groupements Si-H sont substitués, les autres restent intacts.^{66, 67} L'encombrement stérique des molécules ne permet pas la substitution complète des liaisons Si-H. En effet, la distance séparant deux liaisons Si-H est de 3,84 Å alors que le diamètre des molécules que l'on va greffer à la surface du silicium est de 4,3 Å.

Des chaînes alkyles plus ou moins longues, terminées par des groupements méthyles ou par des groupements fonctionnels, peuvent ainsi être greffées à la surface du silicium.

3- Greffage de chaînes alkyles

De nombreuses études ont été effectuées sur le greffage moléculaire de chaînes alkyles sur la surface du silicium,^{28, 29, 32, 36, 40} mais très peu ont permis de conclure sur la compacité des couches en fonction de la méthode de greffage. Dans cette partie, nous allons essayer de

déterminer la compacité des couches alkyles, à l'aide de la spectroscopie infrarouge, en géométrie ATR, et des mesures d'impédance électrochimique.

3- 1- Préparation des surfaces modifiées par les chaînes alkyles

Comme expliqué précédemment, les couches alkyles sont préparées par une réaction d'hydrosilylation, c'est-à-dire par réaction entre une surface de silicium hydrogénée et un alcène. Dans ce chapitre, nous nous intéressons au greffage du 1-hexène (6 carbones), du 1-décène (10 carbones), du 1-hexadécène (16 carbones) et du 1-octadécène (18 carbones).

Les alcènes sont purifiés par passage sur colonne pour éliminer l'eau et les impuretés (peroxydes) éventuellement présentes dans les produits. La surface hydrogénée fraîchement préparée est transférée dans le Schlenk contenant l'alcène purifié. La réaction d'hydrosilylation est activée par voie photochimique, catalytique ou thermique. Les surfaces sont ensuite rincées au THF puis avec CH_2Cl_2 dans le cas du greffage par voie thermique ou photochimique. Pour un greffage par voie catalytique, les surfaces sont tout d'abord rincées à l'acide trifluoroacétique (3% dans le THF), pour éliminer toute trace de catalyseur puis au THF et avec CH_2Cl_2 . Les surfaces modifiées sont ensuite caractérisées par AFM, par spectroscopie infrarouge et par mesures d'impédance électrochimique.

3- 2- Caractérisation par AFM des monocouches alkyles greffées sur silicium

Pour pouvoir déterminer la compacité des couches quantitativement, il est nécessaire de vérifier la propreté des surfaces. Celles-ci sont imagées par AFM afin de s'assurer qu'il n'y a pas d'espèces physisorbées sur la surface, dues à des contaminations ou à un mauvais rinçage. La figure 24 représente les images obtenues pour une surface décyle, préparée par voie photochimique, après rinçage au THF puis avec CH_2Cl_2 . On note la propreté des surfaces à grande échelle ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$).

Ces images montrent également que la structure de la surface de silicium hydrogénée initiale est préservée. La présence de terrasses planes suggère la formation d'une monocouche homogène sur la surface.

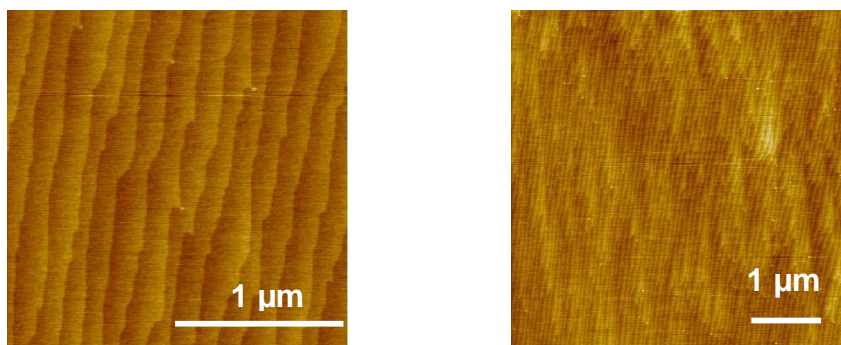


Figure 24 : Images AFM d'une surface décyle préparée par voie photochimique.

3- 3- Caractérisation par spectroscopie infrarouge des monocouches alkyles greffées sur silicium

Pour pouvoir faire des études quantitatives par spectroscopie infrarouge, nous devons nous assurer que le signal obtenu par infrarouge correspond uniquement à la monocouche greffée et qu'aucune contribution n'est apportée par des espèces physisorbées. Ceci est validé par la propreté des surfaces imagées par AFM (figure 24).

3- 3- 1- Etude du spectre infrarouge d'une surface alkylée

Les couches alkyles ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, en géométrie ATR. L'allure générale des spectres est la même pour les différentes chaînes alkyles greffées. Seules les intensités des pics varient en fonction de la longueur des chaînes greffées. La figure 25 illustre le spectre infrarouge d'une surface de silicium hydrogénée, modifiée thermiquement par le 1-décène. Nous avons vu précédemment que, lors de la modification, les liaisons Si-H sont remplacées par des groupements moléculaires. Il y a donc apparition de nouveaux pics de vibration visibles à l'infrarouge (pics positifs) et disparition partielle du pic associé à la liaison Si-H (pic négatif). Les spectres de la figure 25

font ressortir clairement quatre pics d'absorption positifs correspondant aux modes de vibration des groupements CH_2 et CH_3 composant le squelette carboné de la monocouche organique. Les pics à 2852 cm^{-1} et 2922 cm^{-1} sont associés respectivement aux modes de vibration d'élongation symétrique et antisymétrique des liaisons C–H dans le groupement méthylène CH_2 . Les pics à 2875 cm^{-1} et 2960 cm^{-1} correspondent respectivement aux modes d'élongation symétrique et antisymétrique des liaisons C–H dans le groupement méthyle CH_3 . Ce greffage est également mis en évidence par la présence d'un pic situé à 1460 cm^{-1} , caractéristique de la déformation des liaisons C–H dans le groupement méthylène CH_2 . Le spectre de la surface de silicium hydrogénée sert de référence. Le pic fin situé à 2083 cm^{-1} (pic négatif) est attribué aux modes de vibration des liaisons Si–H présentes sur la surface hydrogénée initiale. Il apparaît également un pic large, positif, vers 2070 cm^{-1} . Celui-ci correspond aux liaisons Si–H non substituées. L'élargissement du pic est dû aux interactions entre les molécules greffées et les liaisons Si–H restant sur la surface. Le pic négatif à 2350 cm^{-1} est un artefact expérimental dû à la présence de CO_2 atmosphérique en excès pendant l'enregistrement du spectre de référence. Sur ce spectre, on devine également un pic entre 1000 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} , caractéristique des pics de vibration des liaisons Si–O–Si et Si–O–C. Ce pic, de faible intensité, attribué à la présence de traces d'oxyde sur la surface, apparaît sur tous les spectres infrarouge des surfaces alkyles, quelle que soit la méthode de greffage utilisée. L'intensité de ce pic semble cependant plus importante sur les spectres infrarouges des surfaces préparées par voie photochimique.

En déterminant l'aire du pic νSiO , on peut évaluer approximativement l'épaisseur de SiO_2 sur la surface. En effet, on estime qu'une aire de 1 cm^{-1} de SiO_2 est équivalente à 10 Å de silice massive.^{68, 69} Dans notre cas, l'intégrale du pic attribué aux liaisons Si–O–Si est de $0,05\text{ cm}^{-1}$, correspondant à $0,5\text{ Å}$ de silice. Cette valeur est approximative dans la mesure où l'oxyde présent sur nos surfaces est probablement sous forme d'îlots et non pas sous forme d'une couche continue.

Pour confirmer la présence d'oxyde sur la surface, nous avons passé notre surface dans HF. La surface est ensuite rincée à l'eau puis au THF et dans CH_2Cl_2 . HF est connu pour attaquer l'oxyde de silicium SiO_2 avec une vitesse beaucoup plus élevée que le silicium. La figure 26 montre le spectre de la surface modifiée thermiquement par le 1-décène après passage dans HF. Plusieurs changements apparaissent : le pic négatif situé entre 1000 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} est

attribué à une disparition des liaisons Si–O–Si ; on peut donc conclure que les surfaces modifiées étaient oxydées et que l'oxyde est dissous par l'attaque HF. Par ailleurs, on note la disparition de groupements CH₂ et CH₃ (pics négatifs à 2850 cm⁻¹, 2875 cm⁻¹, 2920 cm⁻¹ et 2960 cm⁻¹). HF pénètre dans la couche et attaque rapidement la silice. Le substrat de silicium est également affecté par cette attaque dans HF : il y a formation de trous et les liaisons Si–C voisines de ces îlots de SiO₂ sont fragilisées. Les chaînes alkyles partent alors lors du rinçage aux solvants. Le pic large vers 2100 cm⁻¹ est attribué aux liaisons SiH₂ et SiH₃ apparues lors du rinçage dans HF^{7, 8, 9} : une rugosité apparaît sur la surface.

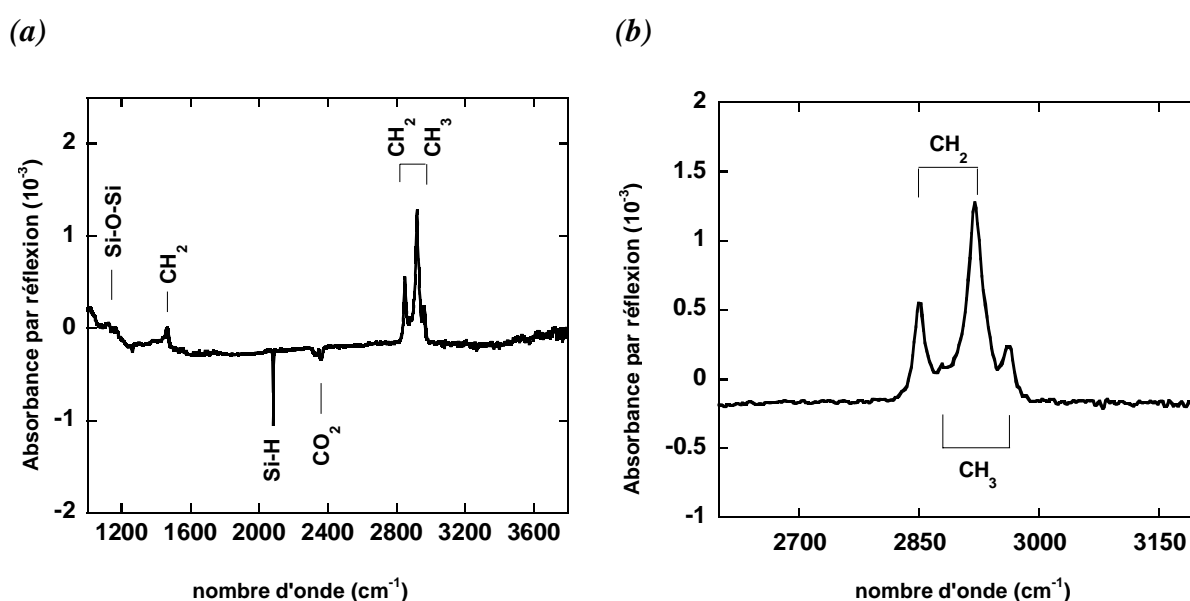


Figure 25 : Spectre infrarouge à transformée de Fourier, en mode ATR, en polarisation *p*, d'une surface de silicium hydrogénée Si(111)–H modifiée thermiquement par le 1-décène (a) de 1000 cm⁻¹ à 3500 cm⁻¹, sans correction de ligne de base (b) région des –CH.

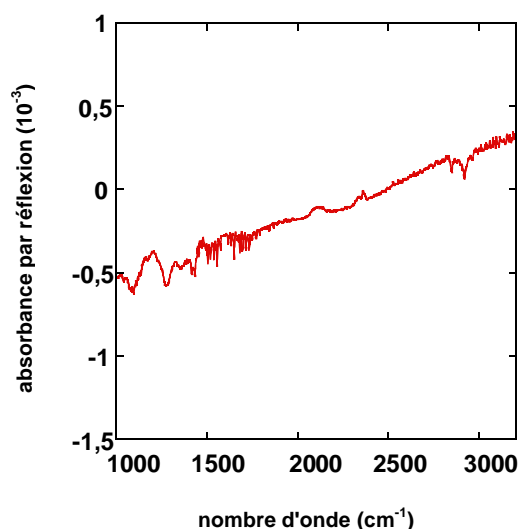


Figure 26 : Spectre de la surface modifiée passée dans HF. Référence = surface modifiée.

3- 3- 2- Etude de la compacité des couches en fonction de la longueur de la chaîne alkyle et en fonction de la méthode de greffage

Lors du greffage de monocouches organiques sur la surface de silicium, l'encombrement stérique ne permet pas la substitution complète des liaisons silicium-hydrogène. Le taux de recouvrement maximal que l'on peut atteindre est de l'ordre de 50%.

La spectroscopie infrarouge apporte plusieurs informations relatives à l'organisation et à la compacité des couches. Dans cette partie, nous verrons comment déduire ces informations des spectres infrarouges et nous étudierons la compacité des couches en fonction de la longueur de la chaîne greffée et de la méthode de greffage.

3- 3- 2- 1- Dépouillement des spectres

Le premier paramètre important concernant l'organisation des couches est la position de la raie caractéristique de la vibration antisymétrique des CH₂. Celle-ci nous donne une indication qualitative sur le caractère ordonné des couches. En effet, la structure de la monocouche est d'autant mieux organisée que la fréquence de vibration est faible. Plus le pic est proche de 2926 cm⁻¹, valeur rencontrée dans les liquides, moins la couche est ordonnée, et plus le pic est proche de 2917 cm⁻¹ (polyéthylène cristallin), plus la couche est ordonnée.^{70, 71}

Par ailleurs, le rapport $2 N_{\perp}/N_{\parallel}$ obtenu en comparant les spectres en polarisation p et s (voir annexe) nous donne une indication quant à l'orientation préférentielle des chaînes. Dans l'arrangement idéal, les chaînes sont inclinées de 35° par rapport à la normale à la surface.²⁸ Dans ce cas, le rapport $2 N_{\perp}/N_{\parallel}$ déterminé à partir de la raie $\nu_s\text{CH}_2$ est de 1. Lorsque ce rapport est inférieur à 1, les chaînes ont tendance à se redresser sur la surface. Au-dessus de 1, les chaînes ont tendance à être parallèles à la surface. Cependant, pour un arrangement parfaitement désordonné, on retrouve aussi la valeur de 1.

De plus, à partir de l'intensité du pic de vibration symétrique des CH_2 , il est possible de connaître approximativement le nombre de chaînes greffées à la surface. Pour déterminer cette valeur, nous avons effectué au préalable une calibration en mesurant l'intensité de la raie $\nu_s\text{CH}_2$ dans un liquide où la concentration de groupements CH_2 est connue. Pour cela, nous avons enregistré le spectre infrarouge du dodécane, en géométrie ATR, en polarisation p et s. Par comparaison entre les intensités des pics correspondant à la solution et de ceux correspondant à la monocouche greffée, nous pouvons extraire la densité surfacique de nos monocouches (voir annexe). La figure 27 montre le spectre infrarouge, en mode ATR, du dodécane. La référence de ce spectre est une surface oxydée, obtenue par nettoyage au piranha, montée sur la cellule vide.

Pour déterminer rigoureusement l'aire du pic $\nu_s\text{CH}_2$ correspondant à la solution et à la monocouche greffée, nous avons ajusté les pics expérimentaux, dans la région des $-\text{CH}$, au moyen de gaussiennes, de lorentziennes et de fonctions de Voigt, à l'aide du logiciel Opus. Un certain nombre de paramètres, tels que la position des pics, leur largeur et leur intensité, sont ajustables. Le massif des $-\text{CH}$ a été ajusté avec cinq fonctions de Voigt. Quatre correspondent aux pics de vibration symétrique et antisymétrique des groupements CH_2 et CH_3 . Le cinquième pic, situé à 2900 cm^{-1} , correspond au deuxième harmonique du pic δCH_2 à 1470 cm^{-1} , augmenté par résonance de Fermi avec le pic $\nu_s\text{CH}_2$ à 2850 cm^{-1} .⁷² Par ailleurs, lorsque l'on effectue ces ajustements, il est très important de ne pas négliger la ligne de base, faute de quoi les intégrales des pics sont fortement erronées. Une ligne de base linéaire est donc ajustée simultanément avec les cinq pics du massif. Finalement, le pic à 2920 cm^{-1} apparaît assez sensible aux biais de l'ajustement. En effet, son intégrale varie en fonction de la position et de la largeur des pics environnants. Pour minimiser les erreurs, nous prenons en

compte l'aire du pic correspondant à la vibration symétrique des groupements méthylènes à 2850 cm^{-1} , moins sensible aux paramètres de l'ajustement.

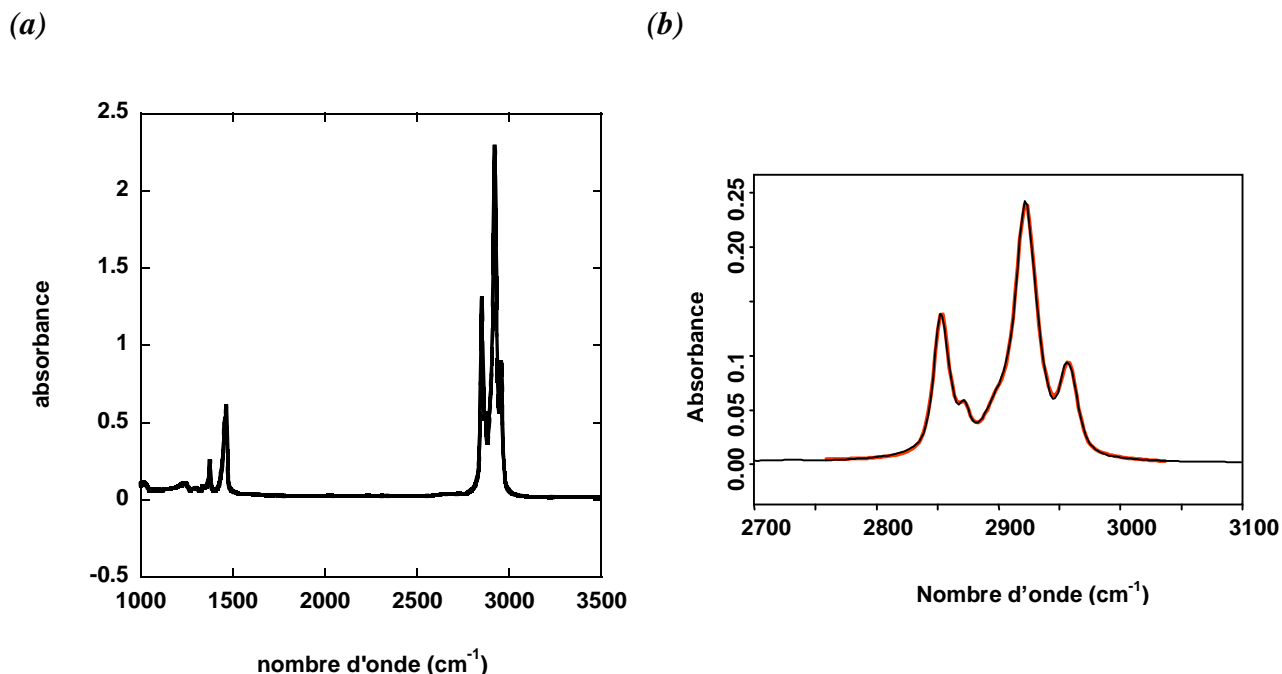


Figure 27 : (a) Spectre infrarouge, en polarisation *p*, en mode ATR, du dodécane. La référence est la même surface, montée sur la cellule vide. (b) En bleu : courbe expérimentale ; en rouge : ajustement du massif -CH à l'aide de cinq fonctions de Voigt.

Deux études ont ainsi été menées par spectroscopie infrarouge : la première consiste à comparer la compacité des couches en fonction de la longueur de la chaîne carbonée et la seconde consiste à étudier la compacité des couches en fonction de la méthode de greffage.

3- 3- 2- 2- Etude de la compacité des couches en fonction de la longueur de la chaîne alkyle

La compacité des couches alkyles a été étudiée pour différentes longueurs de chaînes. Nous nous sommes intéressés aux surfaces modifiées par des couches hexyles, décyles, hexadécyles et octadécyles. La même méthode de greffage a été utilisée pour préparer ces surfaces. Nous avons choisi la voie catalytique.

Le tableau 1 rassemble les valeurs de la position du pic de la vibration antisymétrique des groupements méthylènes pour différentes couches alkyles.

surface	Si-C ₆	Si-C ₁₀	Si-C ₁₆	Si-C ₁₈
$\nu_{as}CH_2$ (cm ⁻¹)	2924,5	2922,6	2921,6	2921,6

Tableau 1 : Position du pic $\nu_{as}CH_2$ à 2920 cm⁻¹, en polarisation p, pour différentes chaînes alkyles préparées par voie catalytique.

D'après les résultats de ce tableau, on voit que les chaînes longues sont plus ordonnées sur la surface que les chaînes courtes. En effet, la fréquence de vibration du pic $\nu_{as}CH_2$ est d'autant plus faible que les chaînes greffées sont longues. La différence de position du pic antisymétrique des $-CH_2$ entre la surface décyle et les surfaces hexadécyles ou octadécyles n'est pas très significative. En revanche, cette différence est plus marquée entre la surface hexyle et les surfaces ayant des chaînes plus longues. Nous pouvons en conclure que les couches décyles, hexadécyles et octadécyles sont assez bien ordonnées. Cependant, pour les surfaces hexyles, la valeur élevée de la fréquence de vibration $\nu_{as}CH_2$ suggère que les chaînes sont désordonnées. Ceci peut être expliqué par le fait que les longues chaînes moléculaires sont contraintes, du fait des interactions entre les chaînes, à rester perpendiculaires ou penchées de 35° par rapport à la surface. Les interactions sont peut-être plus faibles entre les chaînes courtes. Celles-ci auraient alors tendance à se coucher sur la surface.

Pour obtenir plus d'informations sur la compacité des couches, nous avons comparé la densité surfacique des couches. Les résultats correspondant aux dépouillements de ces spectres sont rassemblés dans le tableau 2. Ce dernier présente le nombre de groupements CH_2/cm^2 , décomposé en deux contributions, N_{\parallel} et N_{\perp} , relatives aux composantes parallèle et perpendiculaire à la surface des dipôles dynamiques CH_2 . Ces nombres sont calculés à partir des spectres infrarouges de la monocouche greffée et de la solution de dodécane, enregistrés en polarisation p et s, en considérant l'aire du pic ν_sCH_2 .

Pour une longueur de chaîne carbonée donnée, de nombreux échantillons ont été réalisés ; nous donnons ici les résultats d'un seul échantillon par longueur de chaîne. Malgré les petites variations obtenues d'un échantillon à l'autre, chaque résultat est représentatif de ce que l'on a pu obtenir pour une longueur de chaîne donnée.

	Abs _p (10 ⁻³) (cm ⁻¹)	Abs _s (10 ⁻³) (cm ⁻¹)	N _∥ (10 ¹⁵ cm ⁻²)	N _⊥ (10 ¹⁵ cm ⁻²)	$\frac{2 N_{\perp}}{N_{\parallel}}$	Nombre de chaînes (10 ¹⁴ cm ⁻²)	Taux de greffage
C ₆	7,54	7,35	1,36	0,30	0,44	3,32	42,4 %
C ₁₀	12,83	12,06	2,22	0,66	0,64	3,20	40,9 %
C ₁₆	21,41	19,29	3,56	1,36	0,76	3,28	41,9 %
C ₁₈	24,18	23,23	4,28	1,08	0,50	3,15	40,2 %

Tableau 2 : Concentration de chaînes obtenues par cm² dans le cas de la modification de la surface de silicium hydrogénée par le 1-hexène, le 1-décène et le 1-octadécène, par hydrosilylation catalytique. Les absorbances correspondent à l'intégrale du pic $\nu_s\text{CH}_2$ et sont rapportées à une réflexion.

L'orientation des chaînes peut être déduite de la valeur $2N_{\perp}/N_{\parallel}$. Les résultats reportés dans le tableau 2 montrent qu'il n'y a pas de différences notables entre les différentes chaînes alkyles greffées par voie catalytique sur la surface de silicium. Les chaînes peuvent être soit orientées dans la direction perpendiculaire à la surface soit « couchées sur le flanc » ($0 < 2N_{\perp}/N_{\parallel} < 1$) (voir annexe).

Dans le tableau ci-dessus, le taux de recouvrement est calculé par rapport au nombre maximum de sites hydrogénés présents sur la surface de silicium (111) soit $7,83 \cdot 10^{14}$ atomes H/cm². Pour des raisons d'encombrement stérique, la totalité des sites ne peut être greffée ; le recouvrement maximum escompté de la surface est de l'ordre de 50%. Le taux de greffage que nous avons trouvé pour les différentes chaînes alkyles est supérieur à 40% ; ceci montre que les couches sont compactes. Cependant, ces valeurs quasiment identiques pour toutes les

surfaces alkyles suggèrent que la longueur de la chaîne greffée n'a pas d'influence significative sur la compacité des couches.

3- 3- 2- 3- Etude de la compacité des couches en fonction de la méthode de greffage

Nous avons souhaité comparer la compacité des couches greffées en fonction de la méthode de greffage. Nous nous sommes intéressés au greffage du 1-décène sur des surfaces de silicium hydrogénées. De la même façon que précédemment, nous allons étudier chacun des paramètres concernant l'organisation et la compacité des couches.

Le tableau 3 donne la position du pic de vibration antisymétrique des groupements $-\text{CH}_2$. La valeur introduite pour chacune de ces surfaces est une moyenne déduite de plusieurs spectres infrarouges.

Méthode de greffage	photochimique	catalytique	thermique
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ (cm^{-1})	2921,6	2922,6	2919,7

Tableau 3 : Position du pic $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ à 2920 cm^{-1} , en polarisation p , pour des chaînes décyles préparées selon différentes voies de greffage.

Les résultats du tableau ci-dessus montrent que les couches décyles sont assez ordonnées, quelle que soit la méthode de greffage. Il apparaît clairement que les couches préparées par voie thermique sont néanmoins plus ordonnées que celles préparées par voie catalytique ou photochimique.

Le tableau 4 rassemble les résultats des dépouillements des spectres obtenus pour les surfaces décyles greffées par voie photochimique, thermique et catalytique. De nombreuses surfaces décyles ont été préparées. Pour chaque méthode de greffage, nous avons reporté dans le tableau une moyenne des valeurs obtenues pour les différents échantillons réalisés par une même méthode de greffage.

	Abs _p (10 ⁻³) (cm ⁻¹)	Abs _s (10 ⁻³) (cm ⁻¹)	N _∥ (10 ¹⁵ cm ⁻²)	N _⊥ (10 ¹⁵ cm ⁻²)	$\frac{2 N_{\perp}}{N_{\parallel}}$	Nombre de chaînes (10 ¹⁴ cm ⁻²)	Taux de greffage
Si-C ₁₀ hv	12,72	12,61	2,33	0,44	0,38	3,08	39,2 %
Si-C ₁₀ catalytique	12,83	12,06	2,22	0,66	0,64	3,20	40,9 %
Si-C ₁₀ thermique	15,23	13,95	2,57	0,90	0,70	3,86	49,1 %

Tableau 4 : Concentration de chaînes par cm² dans le cas du greffage de chaînes décyles sur une surface de silicium hydrogénée, par hydrosilylation photochimique, catalytique ou thermique. Les valeurs reportées correspondent à une moyenne des résultats obtenus pour plusieurs échantillons préparés par une même méthode de greffage. Les absorbances correspondent à l'intégrale du pic $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ et sont rapportées à une réflexion.

La valeur $2N_{\perp}/N_{\parallel}$ suggère que les chaînes ont tendance à s'orienter préférentiellement perpendiculairement à la surface (en considérant une inclinaison du plan défini par les atomes de carbones). Il semblerait que l'on se rapproche plus du cas idéal (orientation à 35° par rapport à la normale à la surface) pour des surfaces préparées par voie thermique ou catalytique. En revanche, par voie photochimique, la valeur de ce rapport suggère que l'angle d'inclinaison des chaînes est nettement inférieur à 35°.

Par ailleurs, on voit que la méthode de greffage a une influence sur la compacité des couches. Les couches greffées par voie thermique sont beaucoup plus compactes que celles préparées par voie catalytique ou photochimique. La très bonne compacité de la couche décyle préparée par voie thermique est en accord avec la valeur $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ obtenue pour une couche décyle greffée thermiquement ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2 = 2919,7 \text{ cm}^{-1}$). La valeur du rapport $2N_{\perp}/N_{\parallel}$ ne semble pas vraiment liée à la compacité. En effet, il n'y a pas de différence de compacité entre les surfaces préparées par voie catalytique ou par voie photochimique alors que le rapport $2N_{\perp}/N_{\parallel}$ obtenu pour ces deux couches est assez différent. La plus faible compacité des couches greffées par voie catalytique peut être expliquée par un encombrement stérique du catalyseur sur la surface lors du greffage, empêchant une couverture maximale de la surface par les

molécules. D'autre part, par voie photochimique, la quantité d'oxyde présente sur la surface est plus importante que par voie thermique ou catalytique. Nous pouvons alors supposer que la moindre compacité obtenue par voie photochimique résulte de cette oxydation.

Dans le cas du greffage du 1-décène par voie photochimique, le rapport $2N_{\perp}/N_{\parallel}$ est de 0,38. Ceci étant une moyenne, nous avons obtenu dans certains cas des valeurs beaucoup plus faibles pour ce rapport. Pour les différents échantillons préparés par voie photochimique, nous avons remarqué que plus le rapport $2N_{\perp}/N_{\parallel}$ est faible, moins la couche est dense. Nous aurions pu nous attendre à l'effet inverse du fait du caractère ordonné de la couche et de l'orientation des chaînes perpendiculaires à la surface. Ceci montre le caractère ambigu de l'information fournie par ce rapport, une valeur $2N_{\perp}/N_{\parallel}$ égale à 1 pouvant correspondre aussi bien à une couche parfaitement désordonnée qu'à une couche idéalement compacte (chaînes inclinées à 35° par rapport à la normale à la surface).

Les résultats obtenus par greffage thermique, catalytique ou photochimique sont assez reproductibles. Le greffage des chaînes décyles sur une surface de silicium hydrogénée conduit à des couches compactes, quelle que soit la méthode de greffage. Nous avons cependant observé que le greffage par voie thermique conduit à des couches plus compactes que dans le cas des autres méthodes de greffage, avec une orientation des chaînes sur la surface proche de l'orientation idéale à 35° .

3- 4- Mesures d'impédance électrochimique dans le cas du greffage de chaînes alkyles

Une étude des propriétés électriques des interfaces a été réalisée par contact solide (contact avec une goutte de mercure) mais le manque de reproductibilité des résultats nous a conduits à utiliser une technique de mesure en solution. Les propriétés électroniques des surfaces ont alors été étudiées par mesures d'impédance électrochimique. Ces mesures nous renseignent également sur la fraction volumique occupée par les molécules. Le principe de ces mesures a été expliqué au chapitre 2.

Dans cette partie, nous allons comparer les résultats des mesures $C(V)$ selon la méthode de greffage utilisée pour préparer les monocouches. Les mesures sont réalisées sur des surfaces modifiées par le 1-décène, par voie thermique, photochimique ou catalytique. Après avoir exploité les résultats des mesures électriques, nous allons corréler ceux-ci avec les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge.

Toutes les courbes que nous allons présenter sont enregistrées dans une large gamme de fréquence (1 kHz à 20 kHz) mais elles sont examinées pour une fréquence de 1 kHz. Ceci nous permet de détecter la présence éventuelle de pics d'états de surface. Les mesures sont réalisées dans H_2SO_4 (0,1 M).

La figure 28 montre les courbes de capacité en fonction du potentiel pour des surfaces hydrogénées. La courbe (a) correspond à la mesure $C(V)$ d'une surface hydrogénée fraîchement préparée, dans H_2SO_4 . La courbe (b) correspond à la même surface hydrogénée mais la mesure a été effectuée dans H_2SO_4/HF . La courbe (c) correspond à une surface hydrogénée que l'on a laissé vieillir à l'air pendant 6 mois. La surface oxydée possède un pic, associé à des états de surface.

Les surfaces de silicium hydrogénées s'oxydent rapidement en solution. C'est pourquoi nous avons effectué une seconde mesure dans H_2SO_4/HF . Aucun pic n'apparaît sur les courbes (a) et (b) : les surfaces hydrogénées ont une faible densité d'états de surface. Elles possèdent de bonnes propriétés électroniques. Le décalage que l'on voit entre les courbes (a) et (b) s'explique par une légère oxydation de la surface hydrogénée lors de la mesure dans H_2SO_4 .

L'ajustement de ces courbes par un modèle électrique simple de l'interface en conditions d'accumulation permet de déterminer la valeur du potentiel de bandes plates pour les deux surfaces. Dans le cas de la surface hydrogénée fraîchement préparée, le potentiel de bandes plates se situe environ à $-0,64$ V/MSE, alors qu'il est aux environs de $-0,92$ V/MSE dans le cas de la surface oxydée.

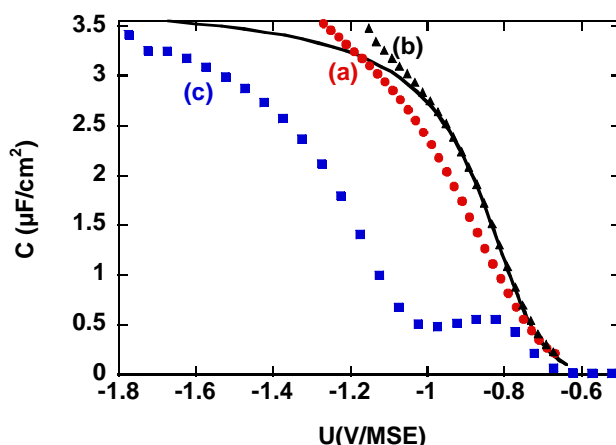


Figure 28 : Courbes capacité-potentiel (a) dans H_2SO_4 , pour une surface fraîchement hydrogénée, (b) dans H_2SO_4/HF , pour la même surface hydrogénée, (c) idem (a) mais vieillie à l'air pendant 6 mois. Mesures effectuées à 1kHz.

La figure 29 montre les courbes $C(V)$ obtenues pour des surfaces décyles préparées par différentes voies de greffage. Pour chaque méthode de greffage, plusieurs échantillons ont été préparés et caractérisés par mesures $C(V)$. Pour une même méthode de greffage, les résultats sont assez reproductibles. Sur cette figure sont représentées les courbes obtenues pour seulement trois échantillons. Les courbes (a), (b) et (c) correspondent respectivement à une surface décyle préparée par voie thermique, à une surface décyle préparée par voie catalytique et à une surface décyle préparée par voie photochimique.

Si l'on considère l'allure générale des courbes $C(V)$, on voit que dans les trois cas, la capacité totale de l'interface électrolyte/semi-conducteur est plus faible que la capacité totale d'une surface hydrogénée. En présence d'une monocouche, la capacité diminue. La capacité atteint une limite de saturation qui correspond approximativement à la valeur de la capacité $C_{Mol,H}$, combinaison des capacités de la couche moléculaire et de la couche de Helmholtz.

En revanche, par comparaison avec la surface de silicium hydrogénée, la courbe correspondant aux surfaces décyles préparées photochimiquement possède un pic d'états de surface. Ce pic est associé à des surfaces partiellement oxydées. Ce pic n'apparaît pas aussi nettement sur les courbes (a) et (b).

Chaque courbe $C(V)$ expérimentale obtenue pour les surfaces décyles est ensuite ajustée à l'aide d'une courbe théorique. Un exemple d'ajustement est représenté sur la figure 30.

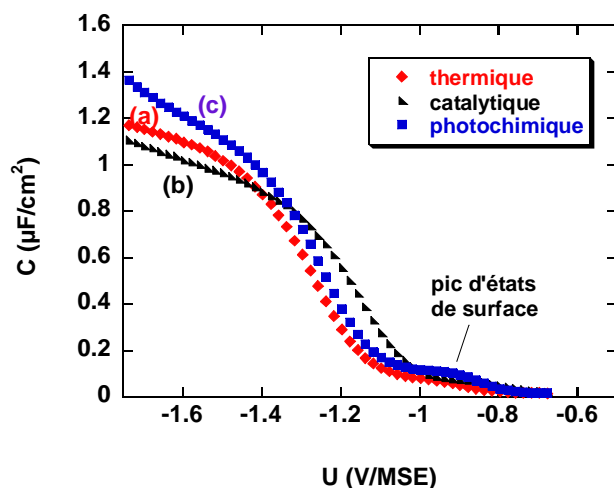


Figure 29 : Courbes capacité-potential dans H_2SO_4 0,1 M, pour des surfaces décyles greffées selon différentes méthodes de greffage : (a) par voie thermique, (b) par voie catalytique, (c) par voie photochimique. Mesures enregistrées à 1kHz.

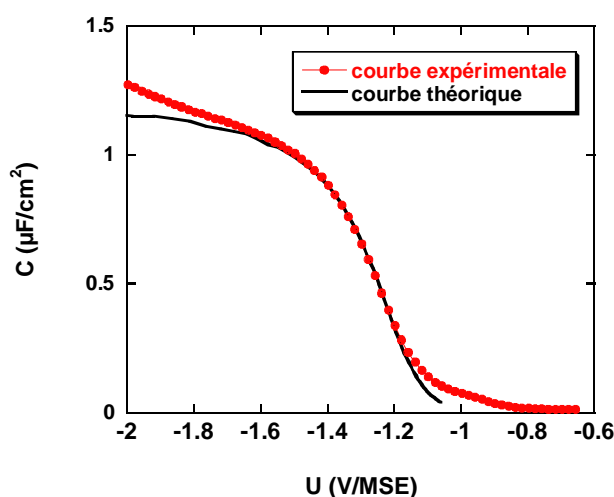


Figure 30 : Ajustement d'une courbe $C(V)$ correspondant à une surface décyle greffée par voie thermique.

Le tableau 5 rassemble les résultats obtenus après modélisation des courbes $C(V)$. Dans ce cas, nous avons pris en compte tous les échantillons préparés et nous avons fait une moyenne des résultats obtenus pour différents échantillons préparés par une même méthode de greffage.

Ce tableau donne les capacités des couches moléculaires, leurs compacités et leurs constantes diélectriques. Ces valeurs ont été déduites des ajustements réalisés pour les différentes surfaces. Le potentiel de bandes plates noté dans le tableau pour chacune des surfaces a été déduit de l'ajustement de la courbe expérimentale.

	Voie thermique	Voie catalytique	Voie photochimique
Capacité $C_{\text{Mol,H}}$ (en $\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	1,17	1,20	1,31
Compacité (%)	~ 49 %	~ 48 %	~ 46 %
V_{FB} (mV/MSE)	-1047	-927	-1105
ϵ	2,3	2,4	2,7

Tableau 5 : Dépouillement des courbes capacité-potentiel dans H_2SO_4 (0,1 M), à 1 kHz, dans le cas du greffage de couches décyles par voie thermique, catalytique ou photochimique. La compacité des couches est calculée par rapport à un taux de substitution maximum, c'est-à-dire par rapport à $7,83 \cdot 10^{14}$ atomes H/cm².

La valeur de la constante diélectrique effective est comprise entre 2,4 et 2,7, selon la méthode de greffage. Cette valeur est proche de la valeur rapportée dans la littérature dans le cas du polyéthylène ($\epsilon = 2,3$).⁷³ Ceci suggère que les couches sont compactes et qu'il n'y a pas eu pénétration significative de l'électrolyte dans la couche, auquel cas la constante diélectrique effective aurait été plus élevée du fait de la valeur de la constante diélectrique de l'eau qui est de 80. Par ailleurs, la capacité de la couche moléculaire est plus faible dans le cas du greffage thermique ou catalytique. Ceci suggère que les couches greffées par voie thermique ou catalytique sont légèrement plus compactes que les couches préparées par voie photochimique.

Les différences observées entre les trois méthodes de greffage, au niveau de la capacité et de la constante diélectrique de la couche moléculaire, ne sont pas notables. En revanche, le potentiel de bandes plates varie de façon assez importante entre les trois méthodes de greffage. Dans le cas du greffage photochimique, le potentiel de bandes plates est très négatif. Ceci peut être dû à une oxydation de la surface. En effet, nous avons vu précédemment que la

présence d'oxyde à l'interface électrolyte/semi-conducteur conduit à des potentiels de bandes plates plus négatifs et à un pic d'états de surface. Le potentiel de bandes plates de la surface greffée par voie catalytique est moins négatif que le potentiel de bandes plates de la surface greffée par voie thermique. Cette différence peut s'expliquer par la présence d'impuretés cationiques (Al^{3+}), apportées par le catalyseur et présentes dans la couche greffée.

4- Conclusion

Les surfaces alkyles ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge, en géométrie ATR, et par mesures d'impédance électrochimique. Chacune de ces techniques nous a apporté ses avantages. La spectroscopie infrarouge est un outil très puissant pour détecter la présence d'oxyde, du fait de sa grande sensibilité aux liaisons Si–O–Si. Par la présence d'un pic d'états de surface, les mesures de capacité en fonction du potentiel peuvent nous indiquer la présence éventuelle d'oxyde mais cette méthode reste moins sensible et moins quantitative que la spectroscopie infrarouge. En revanche, elle peut déterminer d'autres défauts non associés à la présence d'oxyde. La compacité des couches a été déterminée grâce à ces deux techniques de caractérisation.

Les spectres infrarouges des surfaces alkyles préparées par voie photochimique, catalytique ou thermique, présentent un pic de faible intensité vers $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, associé à une surface légèrement oxydée. Cette oxydation semble plus importante pour des surfaces préparées par voie photochimique. Cette même conclusion a été obtenue des mesures d'impédance électrochimique. La présence d'un pic d'états de surface sur les courbes $C(V)$ des surfaces décyles préparées par voie photochimique montre que celles-ci sont partiellement oxydées. Ce pic est également présent, mais de façon plus faible, sur les courbes $C(V)$ des couches préparées par voie thermique ou catalytique.

Par ailleurs, la spectroscopie infrarouge montre que les couches alkyles sont compactes, quelles que soient la longueur de la chaîne et la méthode de greffage. Les mesures d'impédance électrochimique et la spectroscopie infrarouge montrent que les surfaces préparées par voie thermique sont nettement plus compactes que celles préparées par voie catalytique ou photochimique.

*Chapitre 4 : Greffage, en une seule étape, de
monocouches terminées par des fonctions
acides*

Pour pouvoir être utilisées comme primaire d'adhésion d'une couche d'oxyde high κ , les monocouches doivent être convenablement fonctionnalisées, c'est-à-dire terminées par des groupements terminaux hydrophiles. Nous nous sommes intéressés au greffage de couches moléculaires terminées par des fonctions acides. A partir de ces surfaces terminées $-\text{COOH}$, nous espérons pouvoir déposer un oxyde high κ . Au cours de cette étude, nous détaillerons la méthode de préparation de ces couches moléculaires terminées par des groupements acides puis nous présenterons les résultats obtenus concernant les caractérisations de ces surfaces par spectroscopie infrarouge, par AFM et par mesures d'impédance électrochimique. Avant cela, nous allons introduire le sujet en rappelant les différents travaux réalisés dans ce domaine.

1- Bibliographie

La réaction d'hydrosilylation apparaît être la méthode la plus versatile pour greffer des chaînes alkyles ω -substituées à la surface du silicium. Cette réaction est tout de même limitée par la réactivité de certains groupements fonctionnels vis-à-vis de la surface de silicium. Par exemple, des groupements fonctionnels tels que les alcools, les aldéhydes ou les amines sont connus pour réagir avec la surface de silicium hydrogénée, conduisant à la formation de liaisons Si-O-C ou Si-N-C .^{43, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80}

Dans le but de préparer des surfaces terminées par des fonctions acides $-\text{COOH}$ en une seule étape, une solution serait de partir du précurseur acide ω -alcénoïque (figure 31, réaction 3). Quelques études assez contradictoires ont été rapportées dans la littérature. Apparemment, pour certains auteurs, le groupement terminal $-\text{COOH}$ réagirait avec la surface de silicium hydrogénée pour conduire à la formation d'esters siloxanes Si-O-CO-R .²⁹ Pour d'autres, le greffage direct de l'acide par la double liaison est possible.^{81, 82, 83, 84}

Une alternative au greffage direct des acides ω -alcénoïques sur le silicium est de préparer ces surfaces en deux étapes. Il s'agit, dans une première étape, d'une réaction d'hydrosilylation à partir du ω -alcénoate d'éthyle, conduisant à la fonctionnalisation de la surface par des chaînes moléculaires terminées ester $-\text{COOR}$ ($\text{R} = -\text{Et}$) (figure 31, réaction 1) puis dans une deuxième étape par l'hydrolyse de cette surface (figure 31, réaction 2).^{53, 85} L'obtention de surfaces terminées ester a été décrite dans la littérature. Elles peuvent être obtenues par voie

thermique²⁹ ou photochimique.⁵³ Des surfaces mixtes ont également été préparées en diluant le précurseur ester dans une solution d'alcènes terminés $-\text{CH}_3$.⁵³ L'hydrolyse de ces surfaces conduit à des surfaces acides propres et bien ordonnées. Cependant, une étude récente a montré, par spectroscopie infrarouge, que cette hydrolyse n'est pas complète, conduisant alors à une surface mixte ester/acide.⁸⁵

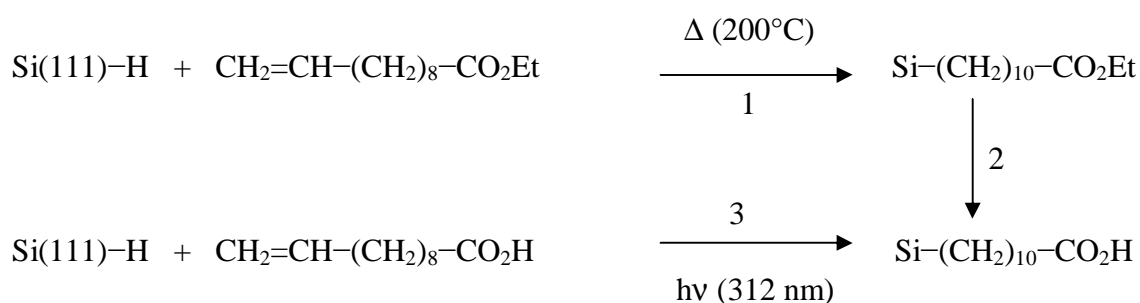


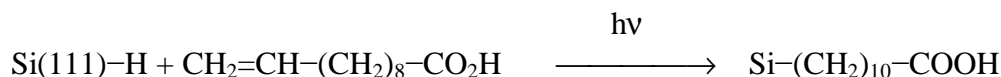
Figure 31 : Représentation des deux méthodes de préparation des surfaces terminées acide.

Notre motivation est d'améliorer l'accrochage direct, sur la surface de silicium hydrogénée atomiquement plane, de chaînes fonctionnalisées par des groupements acides. Des surfaces mixtes acide/décyle ont également été préparées, en une seule étape, dans le but d'augmenter la compacité des couches. L'accent est porté sur l'obtention de surfaces propres, c'est-à-dire sans résidus physisorbés, permettant un contrôle parfait de la couche déposée au niveau moléculaire. Les surfaces sont caractérisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, en géométrie ATR, et par AFM. Les propriétés électriques des surfaces ont été étudiées par mesures d'impédance électrochimique.

2- Préparation des surfaces acides par voie photochimique et caractérisations

2- 1- Préparation des surfaces

L'acide carboxylique que nous avons choisi de greffer à la surface du silicium est l'acide undécylénique $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$. La réaction attendue est la suivante:



Les surfaces terminées acide ont été préparées dans les mêmes conditions que les surfaces alkyles. La première étape consiste à préparer une surface de silicium hydrogénée atomiquement plane. Dans un Schlenk, la solution de greffage (100% acide undécylénique ou mélange acide undécylénique/décène) est chauffée à 100°C et dégazée sous argon pendant 30 minutes. La surface hydrogénée fraîchement préparée est transférée dans le Schlenk contenant la solution de greffage, refroidie à température ambiante. L'échantillon est ensuite irradié 3 heures à 312 nm. Lorsque la réaction est terminée, l'échantillon est rincé avec des solvants appropriés.

2- 2- Importance des rinçages

Les premières surfaces hydrogénées modifiées par l'acide undécylénique que nous avons préparées ont été rincées au THF de qualité HPLC, puis dans CH₂Cl₂ de qualité HPLC, rinçages habituellement utilisés pour les surfaces alkyles. Les surfaces alkyles rincées dans ces conditions sont propres. Cependant, il a été très difficile d'imager les surfaces acides rincées avec ces mêmes solvants. En effet, les images réalisées par AFM ont montré que ces surfaces sont « sales », c'est-à-dire qu'il y a des espèces physisorbées sur la surface, présentes sous la forme de points blancs ou de lignes. Des exemples de surfaces contaminées sont donnés sur la figure 32. L'encart de la deuxième image AFM (figure 32b) correspond à une surface 1 µm × 1 µm que nous avons imagée plusieurs fois, sans déplacer la pointe, avant d'élargir le domaine de balayage à 2 µm × 2 µm. Sur cette dernière image, la zone préalablement balayée apparaît beaucoup plus propre. Ceci montre clairement qu'il s'agit d'espèces physisorbées sur la surface que la pointe balaie, ce qui explique la présence de lignes blanches sur l'image.

Lorsque les contaminations sont présentes sur la surface lors de la préparation des surfaces hydrogénées, celles-ci empêchent la dissolution du silicium et donc la formation de longues terrasses rectilignes. Les terrasses convergent vers un point où est fixée l'impureté : il y a apparition de pointes sur les images. Dans notre cas, les images AFM montrent que les points

blancs sont présents sur les terrasses et non pas au niveau des pointes. Ceci suggère que les contaminations sont apparues après l'étape de décapage.

Par ailleurs, les surfaces acides sont d'autant plus contaminées qu'elles contiennent un fort pourcentage d'acide en volume. En effet, les images AFM des surfaces 10% acide (une surface 10% acide est obtenue par modification dans une solution contenant 10% d'acide en volume par rapport au décène) rincées au THF puis avec CH_2Cl_2 semblent plus propres sur une même échelle de balayage (figure 32f). Ceci suggère que les espèces physisorbées présentes après les rinçages sont dues à des molécules d'acide undécylénique non greffées mais s'accrochant fortement à la surface.

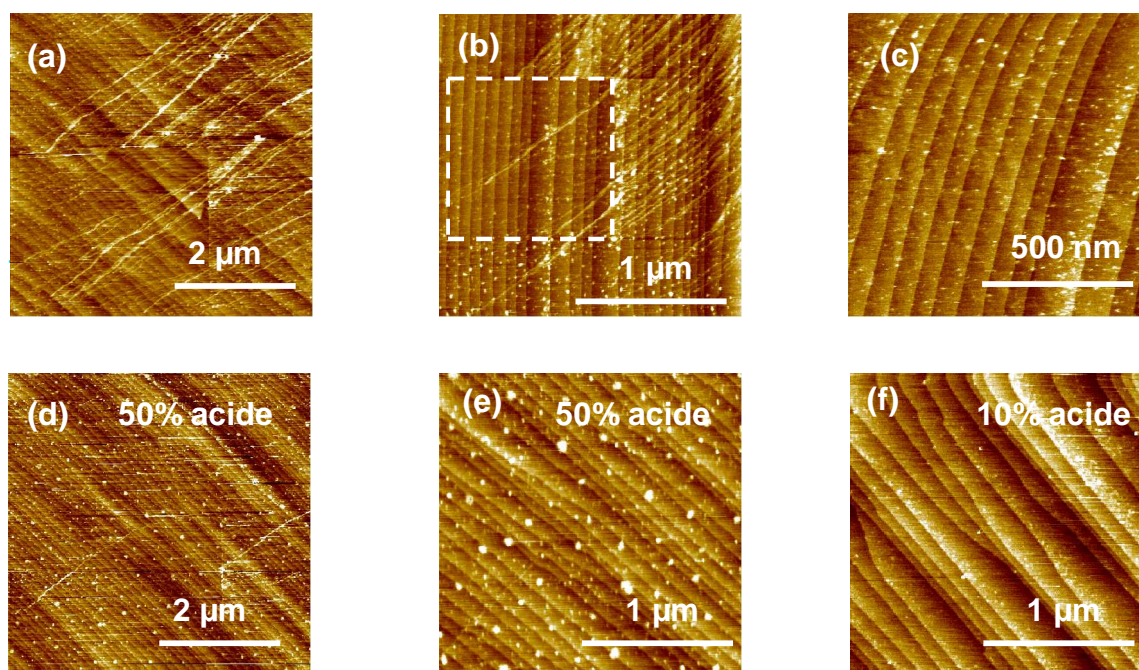


Figure 32 : Images AFM de surfaces acides rincées au THF et dans CH_2Cl_2 , à chaud. Images (a) à (c) : surfaces 100% acide. L'encart de la figure (b) correspond à un balayage prolongé de la surface $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$, avant d'élargir le domaine de balayage à $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$. Images (d) et (e) : surfaces 50% acide. Image (f) : 10% acide.

Les solvants habituellement utilisés (THF et CH_2Cl_2) pour rincer les surfaces alkyles ne suffisent pas, de nombreux solvants de rinçage ont été testés dans le but d'ôter toutes les espèces physisorbées. Des solvants tels que le toluène, le mésitylène ou le TCE ne permettent pas d'obtenir des surfaces propres. On voit tout de même par spectroscopie infrarouge les

intensités des pics C=O et CH₂ diminuer au fur et à mesure des rinçages mais très faiblement. Des rinçages ont également été effectués avec ces mêmes solvants à chaud ou aux ultrasons mais les résultats n'ont pas été concluants. Cependant, il semblerait que les solvants protiques tels que le méthanol ou l'acide trifluoroacétique conduisent à une diminution plus importante de l'intensité des pics C=O et CH₂. Par contre, ces tests ont été effectués à chaud. Nous observons, par infrarouge, un pic intense dans la région des 1000-1100 cm⁻¹, correspondant aux liaisons Si-O-Si ou Si-O-C. Il est rapporté dans la littérature que les surfaces rincées au méthanol à chaud s'oxydent facilement.⁷⁷ Nous avons donc poursuivi les rinçages en utilisant l'acide acétique, de qualité VLSI, à chaud. Les images AFM montrent que ces surfaces sont propres (figure 33) et l'infrarouge montre que celles-ci ne sont pas oxydées. Par la suite, toutes les surfaces terminées -COOH ou -COOH/-CH₃ sont rincées à l'acide acétique à chaud (2 × 20 minutes à 60°C).

2- 3- Caractérisation par AFM des surfaces acides

L'acide undécylénique non greffé adhère fortement à la surface. Il est primordial de contrôler la propreté des surfaces avant de poursuivre leur caractérisation par spectroscopie infrarouge et par mesures d'impédance. Après rinçage à l'acide acétique, les surfaces sont contrôlées par AFM. La figure 33 montre les images AFM obtenues dans le cas de surfaces 100% acide et de surfaces mixtes (50%, 25% et 10%). Nous constatons que toutes les surfaces sont propres.

Ces images AFM permettent également de déterminer la topographie de la surface. La présence de terrasses atomiquement planes indique la formation d'une monocouche homogène sur la surface de silicium. La structure est identique à celle d'une surface de silicium hydrogénée Si(111)-H : le greffage préserve la structure de la surface de silicium hydrogénée initiale.

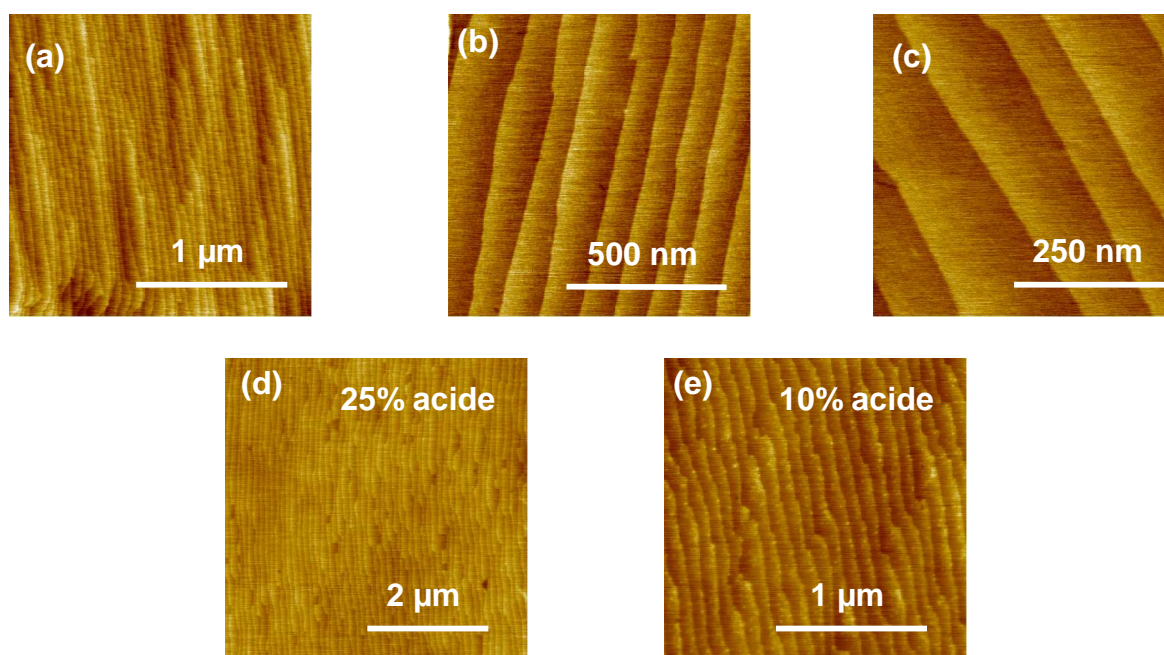


Figure 33 : Images AFM des surfaces acides rincées à l'acide acétique. Images (a) à (c) : surfaces 100% acide. Images (d) et (e) : surfaces mixtes.

La figure 34 montre une image en coupe d'une surface 100% acide. Sur l'image de droite, on peut voir que la hauteur des marches est de 3Å , correspondant à la distance entre deux plans cristallographiques.

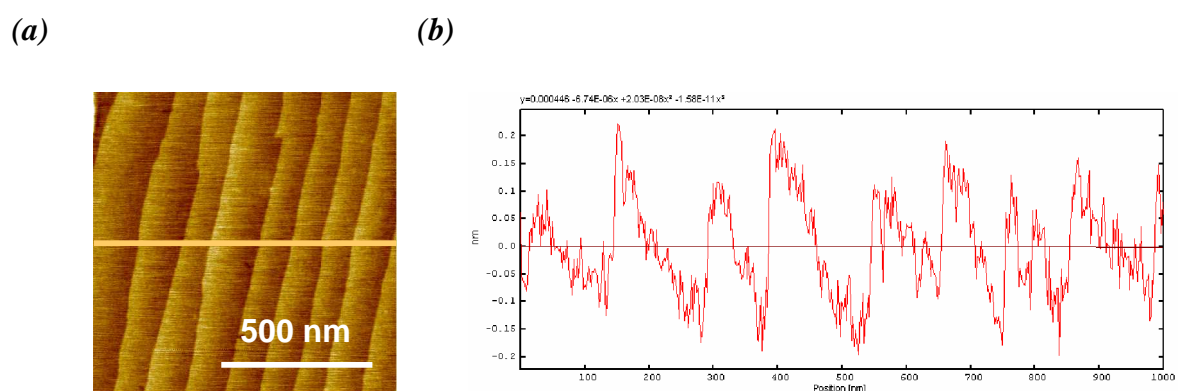


Figure 34 : Image en coupe d'une surface 100% acide. Succession de terrasses atomiquement planes (a), séparées par des marches monoatomiques de 3Å (b). Le profil (b) correspond à une coupe de l'image (a) le long du trait indiqué sur l'image.

2- 4- Caractérisation par spectroscopie infrarouge des surfaces acides

La technique que nous avons le plus utilisée pour étudier le greffage des acides sur la surface de silicium est la spectroscopie infrarouge, en mode ATR. Pour attribuer le signal obtenu par ATR-FTIR uniquement aux molécules greffées sur la surface du silicium, il est primordial d'avoir des surfaces propres, c'est-à-dire ne contenant aucune autre espèce que les molécules d'acide et de décyle greffées à la surface, notamment si on veut faire des études quantitatives. C'est pourquoi les rinçages sont très importants. Pour cela, il est nécessaire de corréler l'AFM, pour contrôler la propreté des surfaces, et la spectroscopie infrarouge. En effet, la spectroscopie infrarouge utilisée comme seule technique de caractérisation des monocouches peut difficilement faire la distinction entre la présence d'espèces physisorbées à la surface et une augmentation du taux de greffage de la surface.

Comme nous l'avons expliqué auparavant, nous travaillons avec des échantillons de silicium que nous avons taillés selon des dimensions adéquates pour pouvoir exploiter les spectres infrarouges dans une large gamme de nombre d'onde, de 1000 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} , ce qui n'a jamais été fait jusqu'à présent. Le silicium absorbe dans l'infrarouge sous forme de trois pics assez intenses à 1120 cm^{-1} , 1280 cm^{-1} et 1445 cm^{-1} (figure 35). Lorsque l'absorption du silicium devient trop importante, les spectres sont inexploitable dans la région $1000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$. Il apparaît important de pouvoir traiter les spectres dans la région inférieure à 1500 cm^{-1} dans la mesure où certaines vibrations caractéristiques des liaisons présentes dans les molécules greffées sur la surface apparaissent dans ce domaine spectral, notamment en ce qui nous concerne, les vibrations de déformation des --CH et les vibrations des groupements C--OH . Par ailleurs, c'est dans cette même région qu'apparaissent les vibrations caractéristiques des liaisons Si--O--Si et Si--O--C . L'avantage majeur d'étudier le spectre dans la région inférieure à 1500 cm^{-1} est de pouvoir conclure quant à la présence ou non d'oxyde sur nos surfaces et de déterminer s'il y a greffage ou non de l'acide par l'extrémité --COOH .

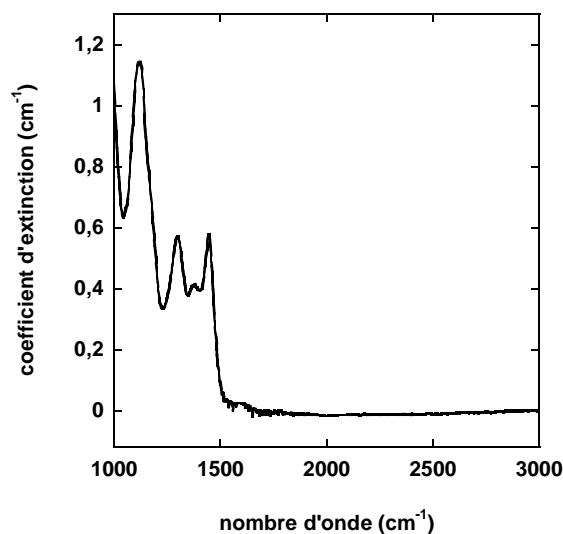


Figure 35 : Courbe de coefficient d'extinction (cm^{-1}) en fonction du nombre d'onde, calculé à partir d'une exponentielle ($e^{-\alpha d}$ avec α le coefficient d'extinction et d l'épaisseur de l'échantillon), en transmission sur un échantillon de 5,6 mm d'épaisseur.

2- 4- 1- Greffage de l'acide par la liaison C=C

Le spectre infrarouge d'une surface de silicium hydrogénée modifiée par l'acide undécylénique pur est représenté sur la figure 36a. La référence de ce spectre est la surface hydrogénée. La figure 36b correspond au spectre de l'acide undécylénique pur enregistré en transmission. Par comparaison entre ces deux spectres, nous pouvons voir que la majorité des pics relatifs au squelette carboné et au groupement fonctionnel présents sur le spectre de l'acide se retrouvent sur le spectre de la surface greffée. Seuls les pics correspondant aux vibrations de la double liaison C=C n'apparaissent pas sur le spectre de la surface greffée, celle-ci ayant réagi avec la surface de silicium hydrogénée.

Sur le spectre de la surface greffée, les pics à 2853 et 2923 cm^{-1} sont associés respectivement aux modes d'élongation symétrique et antisymétrique des groupements méthylènes des chaînes carbonées. Le pic à 1470 cm^{-1} est caractéristique de la vibration de déformation dans le plan des groupements CH_2 . Le pic à 1710 cm^{-1} , attribué à la vibration d'élongation de la liaison C=O, est une signature de la présence d'acide sur la surface. Dans ce cas, les acides présents sur la surface ne sont pas isolés mais sont engagés dans une liaison hydrogène. En

spectroscopie infrarouge, les acides sous forme de dimères apparaissent à 1710 cm^{-1} environ, tandis que les monomères apparaissent à des nombres d'onde plus élevés (1740 cm^{-1}).^{86, 87} Dans notre cas, les groupements acides pourraient interagir mutuellement par liaisons hydrogènes. Une représentation schématique est donnée sur la figure 37.

L'étude du spectre infrarouge de la surface modifiée par l'acide undécylénique, sur une large gamme de nombre d'onde, ne permet que de déceler la présence d'un pic de très faible intensité dans la région $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$; ceci prouve qu'il n'y a ni oxydation significative de la surface, ni greffage de l'acide undécylénique par le groupement fonctionnel --COOH , le pic compris entre 1000 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} relatif aux liaisons Si--O--Si ou Si--O--C étant en général très intense. En effet, pour une surface obtenue par réaction thermique d'une surface de silicium hydrogénée avec un alcool, le pic dû aux liaisons Si--O--C domine complètement le spectre (dans ce cas, environ la moitié des sites hydrogénés ont été transformés en liaison Si--O--C).^{75, 76, 77, 78, 79}

Les deux pics situés à 1288 cm^{-1} et 1415 cm^{-1} , associés aux vibrations du groupement fonctionnel C--OH , sont observés avec des rapports d'intensité avec le pic C=O à 1710 cm^{-1} identiques à ceux observés pour l'acide liquide. Ceci montre que les fonctions acides sont préservées lors du greffage, et que ce dernier s'opère bien par la double liaison C=C . On peut également noter la présence d'un pic large, centré à 3000 cm^{-1} et superposé à la bande de vibration νCH , caractéristique des liaisons O--H . Dans la région $2500\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$, on devine une bande large, peu intense. Cette bande correspond à une résonance de Fermi, c'est-à-dire à une interaction entre les harmoniques des bandes C--OH à 1280 cm^{-1} et 1415 cm^{-1} et la bande de vibration large des O--H . Par ailleurs, l'absence de vibrations correspondant aux doubles liaisons C=C est cohérente avec le greffage uniquement par la double liaison (bien que la faible section efficace infrarouge de la double liaison C=C ne permette pas d'être très sensible à la présence éventuelle de doubles liaisons résiduelles sur la surface). Dans nos conditions expérimentales, il n'y a donc pas compétition entre le greffage par le groupement --COOH et par la double liaison C=C . Le pic négatif à 2083 cm^{-1} correspond aux liaisons Si--H présentes sur la surface hydrogénée initiale. A cette même longueur d'onde apparaît un pic positif, beaucoup plus large, correspondant aux liaisons Si--H non substituées. L'élargissement du pic est dû aux interactions entre les liaisons Si--H restantes et les molécules présentes après la modification de la surface.

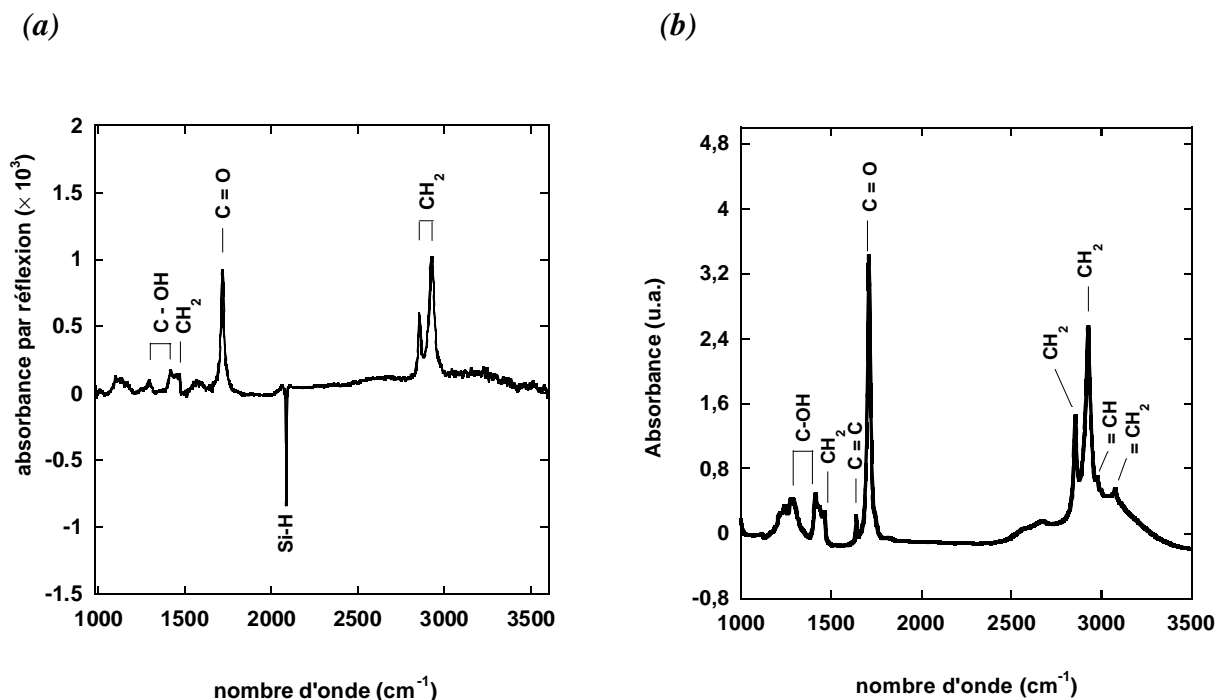


Figure 36 : Spectre infrarouge (a) en géométrie ATR, en polarisation p, d'une surface hydrogénée modifiée par l'acide undécylénique, par voie photochimique : $\text{Si}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$. Référence = spectre de la surface hydrogénée. (b) en transmission, de l'acide undécylénique $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$ (solution de greffage).

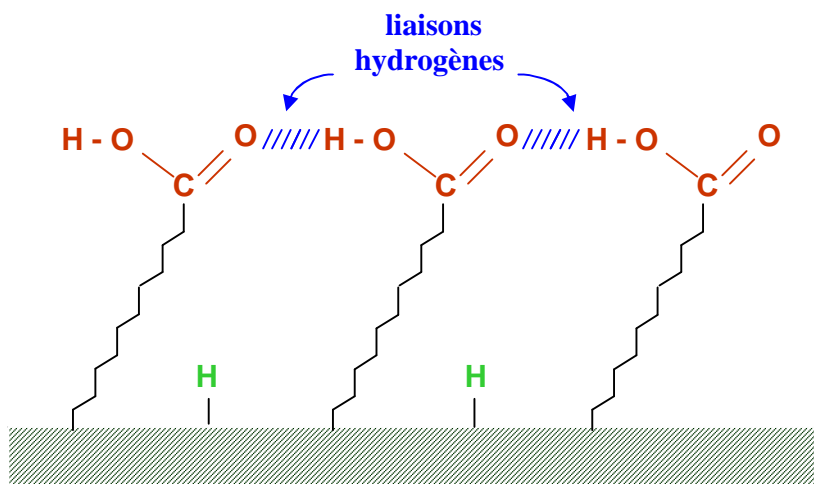


Figure 37 : Représentation d'une surface 100% acide, où les groupements acides interagissent mutuellement par liaisons hydrogènes.

2- 4- 2- Importance des rinçages

La figure 38 représente les spectres infrarouges de surfaces 100% acide rincées avec différents solvants. Cette figure permet de rendre compte de l'importance des rinçages. Le premier spectre correspond à une surface rincée dans les mêmes conditions que les surfaces alkyles, c'est-à-dire au THF puis dans CH_2Cl_2 . Le deuxième spectre correspond à une surface acide rincée à l'acide acétique.

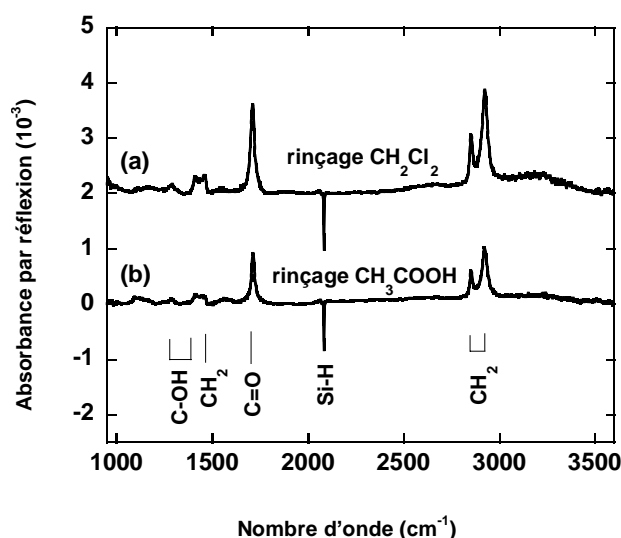


Figure 38 : Spectres de l'acide undécylénique greffé sur la surface de silicium hydrogénée, en polarisation *p*. (a) rinçage au THF + CH_2Cl_2 , à chaud. (b) rinçage dans CH_3COOH , à chaud.

Pour pouvoir quantifier l'intensité des pics dans les deux cas, il est important de calculer rigoureusement l'aire des pics. Les résultats d'intégration apparaissent dans le tableau 6. Les intégrales des pics CH_2 et $\text{C}=\text{O}$ des surfaces rincées au THF et dans CH_2Cl_2 sont environ 2 fois plus importantes que celles observées dans le cas de surfaces rincées avec CH_3COOH . Ceci suggère la présence d'une bicouche d'acide (figure 39). Lors du greffage, l'acide undécylénique s'accrocherait sur les molécules d'acide greffées, par des liaisons hydrogènes. Les liaisons hydrogènes les plus fortes sont celles liant deux acides carboxyliques. L'énergie de liaison d'un dimère d'acide carboxylique est de 25 à 30 kJ/mol par liaison hydrogène.^{88, 89} Parmi les solvants que nous avons utilisés, seul l'acide acétique utilisé à chaud a permis, par substitution, de casser les interactions (liaisons hydrogènes) entre deux groupements acides et

ainsi d'ôter les groupements acides non greffés. Il est intéressant de noter la position du pic ν_{CO} dans le cas du rinçage au THF puis avec CH_2Cl_2 et dans le cas du rinçage dans CH_3COOH . Celle-ci est respectivement de $1711,8 \text{ cm}^{-1}$ et de $1714,6 \text{ cm}^{-1}$. Ces valeurs montrent que les liaisons hydrogènes sont un peu moins fortes après rinçage dans l'acide acétique.

Ces résultats obtenus par infrarouge confirment ceux obtenus par AFM et renforcent l'idée que les espèces physisorbées présentes après les rinçages correspondent à des molécules d'acide undécylénique non greffées. Ces résultats permettent de rendre compte de l'importance de corréler la spectroscopie infrarouge et l'AFM pour s'assurer que toutes les espèces physisorbées sont éliminées après les rinçages, ceci afin de minimiser les erreurs faites sur l'analyse quantitative.

	ν_{CO} (cm^{-1})	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ (cm^{-1})	A ν_{CO} (cm^{-1} / réflexion)	A $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ (cm^{-1} / réflexion)
Surface rincée THF + CH_2Cl_2	1711,8	2853,2	2924,5	0,06810	0,01999
Surface rincée CH_3COOH	1714,6	2853,0	2923,9	0,03019	0,01164

Tableau 6 : Intégrales des pics $\text{C}=\text{O}$ et CH_2 (symétrique) et position des pics CO et CH_2 (symétrique et antisymétrique), en polarisation p , en fonction des solvants de rinçage. Le pic $\text{C}=\text{O}$ est ajusté au moyen d'une lorentzienne ; la bande ν_{CH_2} est ajustée à l'aide de trois pics (2850 , 2900 et 2925 cm^{-1}). Le pic à 2900 cm^{-1} provient du deuxième harmonique de la vibration de déformation des $-\text{CH}_2$ à 1470 cm^{-1} , augmenté par résonance de Fermi avec la vibration d'élongation symétrique des $-\text{CH}_2$ à 2850 cm^{-1} .

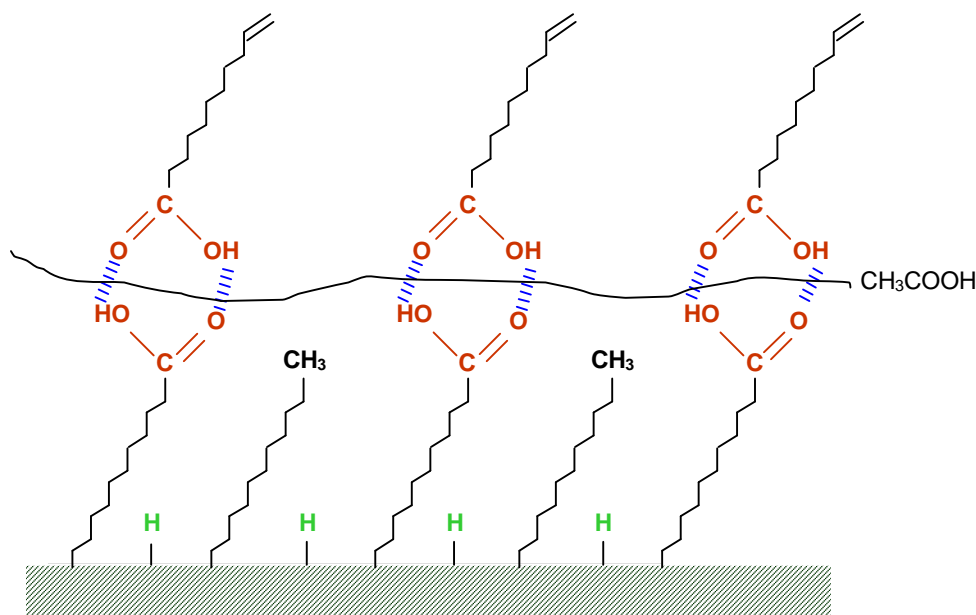


Figure 39 : Représentation d'une surface mixte acide/décyle "mal rincée" (présence d'une bicouche).

On pourrait supposer que les groupements acides greffés sur la surface forment des liaisons hydrogènes avec l'acide acétique plutôt que d'interagir entre groupements acides. Pour vérifier qu'il n'y a pas d'acide acétique sur la surface, nous avons rincé celle-ci à l'eau. Les liaisons hydrogènes se forment généralement plus facilement entre l'eau et l'acide carboxylique qu'entre deux molécules d'acides, des variations d'absorbance devraient être visibles si l'acide acétique était présent sur la surface. Après enregistrement du spectre infrarouge de la surface acide rincée à l'acide acétique, nous avons rincé la surface à l'eau puis enregistré à nouveau un spectre. Aucune variation d'absorbance n'est observée entre le spectre de la surface rincée à l'eau et celui de la surface rincée à l'acide acétique. Ceci signifie donc qu'il n'y a pas d'acide acétique sur la surface acide. Ce résultat est confirmé par l'absence de pics correspondant aux groupements CH_3 .

L'absence d'acide acétique sur la surface corrobore la perte simultanée des groupements C=O et CH_2 lors du rinçage à l'acide acétique.

2- 4- 3- Cas des surfaces mixtes

La figure 40 rassemble les différents spectres obtenus dans le cas des surfaces 100% acide, des surfaces mixtes acide undécylénique/décène, 50/50, 25/75 et 10/90 et des surfaces décyles, dans la région du C=O (figure 40a) et dans la région des –CH (figure 40b). L'allure générale des spectres des surfaces diluées est la même que celle des spectres obtenus dans le cas des surfaces 100% acide ; seule l'intensité des pics varie d'un spectre à l'autre. Sur ces spectres, on peut voir que l'intensité des pics C=O diminue lors de la dilution de l'acide dans le décène, jusqu'à obtenir une valeur nulle pour une surface 100% décène. De plus, pour les surfaces mixtes et pour la surface 100% décène, on peut voir apparaître deux nouveaux pics à 2865 cm^{-1} et 2960 cm^{-1} , dus aux vibrations d'élongation des groupements CH_3 présents en bout de chaîne décyle. L'intensité de ces pics augmente avec la quantité de décène présent dans le mélange acide undécylénique/décène.

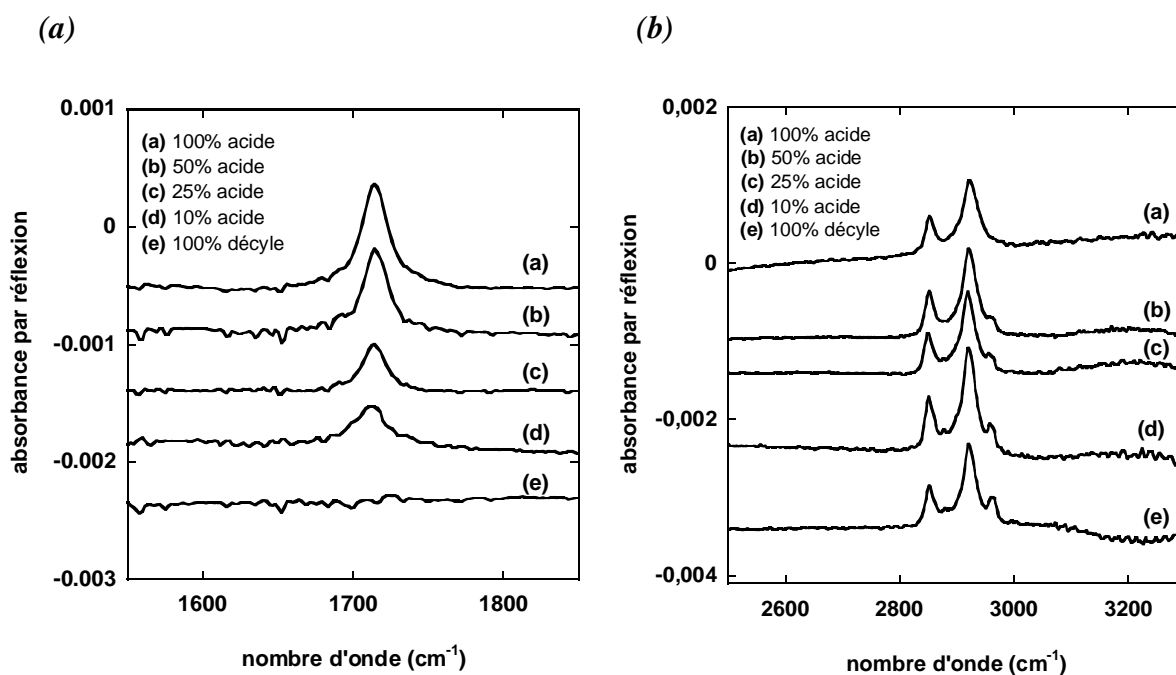


Figure 40 : Spectres infrarouges d'une surface 100% acide et de surfaces mixtes (a) région du C=O (b) région des –CH.

2- 4- 4- Etude de la compacité des couches

Comme nous l'avons décrit dans la partie précédente, le dépouillement des spectres permet d'accéder à plusieurs informations concernant l'ordre des couches, leur orientation et leur compacité. Tout d'abord, la position de la raie caractéristique de la vibration antisymétrique $\nu_{as}CH_2$ nous donne une indication qualitative sur le caractère ordonné des couches : la structure de la monocouche est d'autant mieux organisée que la fréquence de vibration est faible. D'autre part, le rapport $2N_{\perp}/N_{\parallel}$ donne une indication sur une éventuelle orientation préférentielle des chaînes. Une étude quantitative nous a ensuite permis de déterminer la compacité des couches.

La figure 41b représente le spectre de l'acide undécylénique en solution. Sur ce spectre, la vibration d'élongation antisymétrique des groupements CH_2 se situe à $2927,4\text{ cm}^{-1}$, ce qui correspond à un milieu désordonné. Sur le spectre de la figure 41a, on voit que le pic correspondant à la vibration antisymétrique des groupements CH_2 est à $2923,9\text{ cm}^{-1}$, ce qui signifie que l'organisation de la couche est améliorée lorsque les molécules sont greffées à la surface. Cependant, cette valeur est encore élevée et nous ne pouvons pas considérer cette couche comme ordonnée. L'idée de préparer des couches mixtes acide undécylénique/décène est de rendre les couches plus compactes. Nous pouvons alors espérer améliorer l'ordre de la couche. Le tableau 7 récapitule la position du pic correspondant à la vibration antisymétrique des groupements CH_2 obtenus par spectroscopie infrarouge dans le cas de greffages mixtes acide undécylénique/décène, dans différentes proportions.

Nous avons montré dans la partie précédente que les couches décyles sont denses et relativement ordonnées. Ceci est confirmé par la valeur de la fréquence de vibration du groupement CH_2 ($\nu_{as}CH_2 = 2921,6\text{ cm}^{-1}$) donnée dans le tableau ci-dessous. Cette valeur va servir de référence pour déterminer l'organisation des molécules sur les surfaces acides. Nous constatons que la fréquence de vibration du groupement CH_2 est d'autant plus faible que l'acide est dilué dans le décène, ce qui signifie que les couches sont d'autant plus ordonnées qu'elles contiennent un faible pourcentage d'acide dans la solution de greffage.

	100 % acide	50 % acide	25 % acide	10 % acide	0 % acide = 100 % décène
Position $\nu_{as}CH_2$ (en cm^{-1})	2923,9	2922,3	2922,1	2921,8	2921,6

Tableau 7 : Position du pic relatif à la vibration d'élongation symétrique des groupements CH_2 , obtenues à partir des spectres infrarouges des surfaces 100% acide et des surfaces mixtes acide/décène.

Nous avons ensuite poursuivi l'étude de la compacité des couches en fonction de la dilution de l'acide dans le décène. A partir de l'intensité des pics $C=O$ et CH_2 , il est possible de déterminer quantitativement la densité surfacique de nos monocouches. Pour cela, nous avons effectué au préalable deux calibrations qui nous ont permis de mesurer l'intensité des pics $C=O$ et CH_2 dans des liquides où on connaît la concentration de ces espèces. Ces deux calibrations ont été réalisées indépendamment l'une de l'autre. La première a été effectuée avec une solution de dodécane [$CH_3-(CH_2)_{10}-CH_3$] pour pouvoir déterminer le nombre de groupements méthylènes présents sur la surface. La seconde a été réalisée avec une solution d'acide décanoïque [$CH_3-(CH_2)_9-COOH$], en solution dans du dodécane (1/99 en volume) afin de connaître le nombre de groupements acides sur la surface. Nous avons enregistré les spectres infrarouges, en géométrie ATR, de ces deux solutions. En comparant les intensités des pics νCH_2 et $\nu C=O$ correspondant à la solution et de ceux correspondant à la monocouche greffée, nous pouvons extraire la densité de chaînes greffées sur nos monocouches. La figure 41 montre les spectres infrarouges, en mode ATR, du dodécane (a) et de l'acide décanoïque en solution dans le dodécane (b). La référence de ces deux spectres est une surface oxydée, obtenue par nettoyage au piranha, et observée à sec.

Pour déterminer l'aire des pics $-C=O$ (à 1710 cm^{-1}) et $-CH_2$ (à 2850 cm^{-1}) correspondant à la solution et à la monocouche greffée, nous avons ajusté ceux-ci comme décrit précédemment. Le pic νCO a été ajusté à l'aide d'une lorentzienne et les pics νCH ont été ajustés en superposant cinq pics (cinq fonctions de Voigt) représentant les vibrations symétriques et antisymétriques des groupements CH_2 et CH_3 et une résonance de Fermi à 2900 cm^{-1} . La figure 42 illustre un exemple d'ajustement de courbe réalisé avec le logiciel Opus, pour le pic $C=O$ et pour le massif $-CH$.

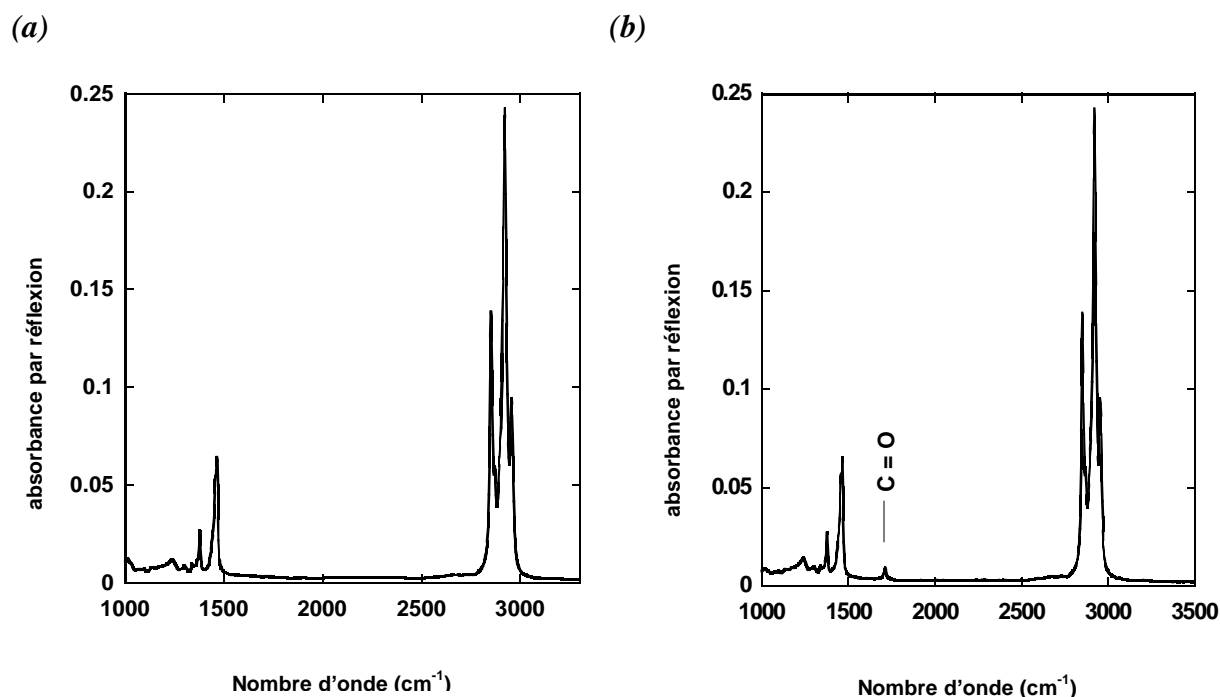


Figure 41 : Spectres infrarouges, en géométrie ATR, des solutions de référence (a) dodécane, (b) acide décanoïque en solution dans le dodécane. Spectres enregistrés en polarisation p.

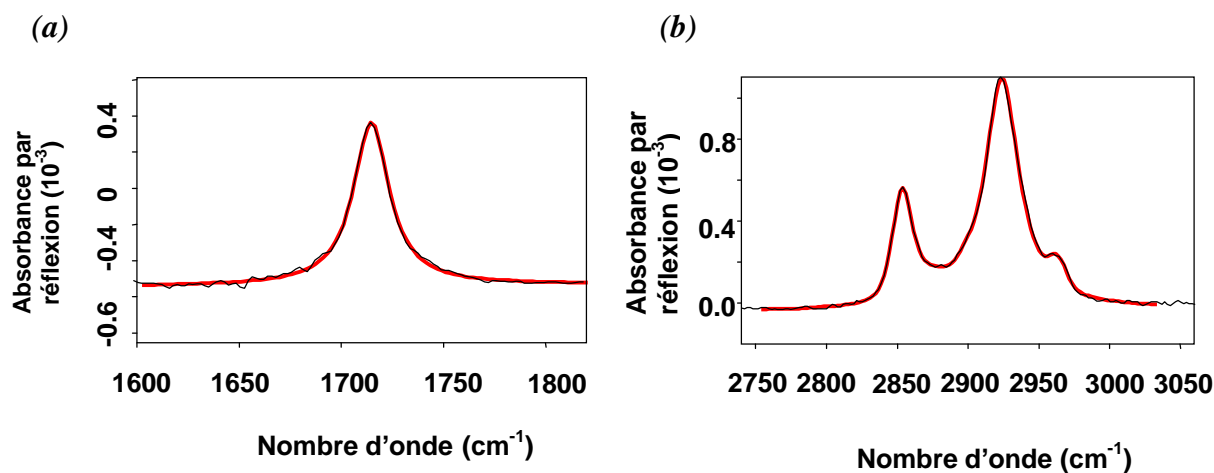


Figure 42 : Exemples d'ajustements réalisés pour des surfaces acides (a) cas du pic C=O d'une surface 100% acide, ajusté avec une lorentzienne (b) région des -CH d'une surface 50% acide; la bande correspondant aux vibrations CH_2 et CH_3 est ajustée au moyen de 5 pics. En noir : courbe expérimentale ; en rouge : ajustement.

Pour calculer le nombre de chaînes greffées sur la surface, il est nécessaire de déterminer l'aire de chacun des pics en polarisation p et en polarisation s. Le calcul de la densité surfacique est détaillé en annexe. Les tableaux 8 et 9 rassemblent les données infrarouges des différentes surfaces acides et des surfaces décyles, respectivement dans la région du C=O et dans la région des -CH. Ces tableaux nous apportent plusieurs informations : l'absorbance des pics -C=O et -CH₂ en polarisation p et s, le nombre de groupements parallèles et perpendiculaires sur la surface et le nombre de chaînes acides et décyles greffées sur la surface.

Pour calculer la densité surfacique de nos monocouches de façon rigoureuse, nous avons effectué le calcul en deux étapes. Le schéma de la figure 43 illustre le raisonnement que nous avons suivi pour déterminer la compacité des couches. Chacun des tableaux 8, 9 et 10 constitue une étape du calcul. Le tableau 8 correspond aux dépouillements des spectres de la surface 100% acide et de surfaces mixtes, dans la région du C=O (1710 cm^{-1}). A partir de l'intensité du pic ν_{CO} des surfaces greffées et par comparaison avec les valeurs obtenues à partir de la calibration réalisée avec l'acide décanoïque en solution dans le dodécane, nous avons déduit le nombre de groupements fonctionnels -COOH sur la surface. Nous avons ainsi pu déterminer le nombre de chaînes acides greffées sur la surface et le nombre de CH₂ apportés par les chaînes acides présentes sur la surface (sachant qu'à une chaîne acide correspondent 10 groupements CH₂). En comparant les intensités des pics $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ de la monocouche greffée et de la solution de dodécane, nous avons calculé, dans une deuxième étape, le nombre total de groupements CH₂ présents sur la surface, en supposant que la section efficace d'absorption infrarouge d'un groupement CH₂ est identique dans une chaîne décyle et dans une chaîne acide. Les dépouillements des spectres de la surface 100% acide et des surfaces mixtes, dans la région des -CH, sont rassemblés dans le tableau 9. Connaissant le nombre total de groupements méthylènes et le nombre de CH₂ apportés par les chaînes acides, il est facile d'en déduire le nombre de groupements méthylènes apportés par les chaînes décyles. On peut ainsi connaître le nombre de chaînes décyles (à une chaîne décyle correspondent 9 CH₂) et le comparer au nombre de chaînes acides greffées sur la surface (tableau 10).

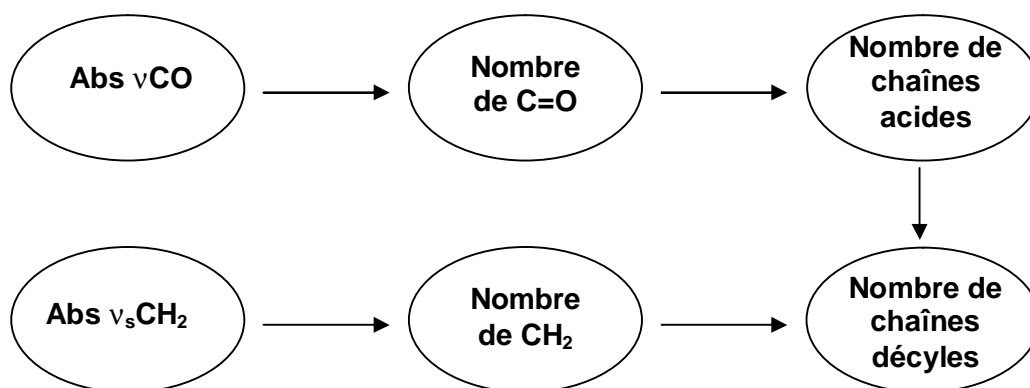


Figure 43 : Méthode suivie pour déterminer la compacité des couches.

Pour la surface 100% acide, le nombre de chaînes greffées sur la surface peut être calculé de deux façons différentes, selon la calibration que l'on considère. D'après les résultats obtenus, la densité surfacique de la couche 100% acide est approximativement la même dans les deux cas, la différence étant inférieure à 10%. Plusieurs sources d'erreurs peuvent être à l'origine de cette légère différence. Une erreur instrumentale expliquée par le fait que les deux calibrations ont été réalisées de façon indépendante peut engendrer une légère variation de la densité surfacique obtenue. D'autre part, ce facteur d'erreur peut être dû à la façon dont l'ajustement des spectres expérimentaux est réalisé.

Pour rendre plus lisible la présentation de nos résultats, nous avons choisi d'effacer la différence obtenue pour les deux calibrations. Pour cela, nous avons considéré que le nombre de groupements méthylènes calculé à partir de la calibration réalisée avec le dodécane est correct et nous avons introduit un facteur correctif sur les valeurs obtenues à partir de la calibration réalisée avec l'acide décanoïque en solution dans le dodécane, de telle sorte que les deux valeurs soient strictement identiques. Ce facteur multiplicatif est de 0,928.

	Abs _p /cm (10 ⁻³)	Abs _s /cm (10 ⁻³)	N _∥ /cm ² (10 ¹⁴)	N _⊥ /cm ² (10 ¹³)	Nombre de chaînes acides greffées /cm ²	Nombre de CH ₂ apportés par les chaînes acides /cm ²
100%	30,19	27,61	1,87	6,60	2,53.10 ¹⁴	2,53.10 ¹⁵
50%	22,15	19,58	1,33	5,62	1,89.10 ¹⁴	1,89.10 ¹⁵
25%	12,67	11,58	0,78	2,78	1,06.10 ¹⁴	1,06.10 ¹⁵
10%	15,29	13,48	0,91	3,94	1,30.10 ¹⁴	1,30.10 ¹⁵

Tableau 8 : Valeurs obtenues à partir des spectres infrarouges de la surface 100% acide et de surfaces mixtes acide/décène. Région des CO. Calcul effectué à partir de la calibration réalisée avec l'acide décanoïque en solution dans le dodécane. Comme indiqué dans le texte, les valeurs de N_∥ et N_⊥ ont été multipliées par un facteur correctif de 0,928.

	Abs _p /cm (10 ⁻³)	Abs _s /cm (10 ⁻³)	N _∥ /cm ² (10 ¹⁵)	N _⊥ /cm ² (10 ¹⁴)	2 N _⊥ /N _∥	Nombre total de CH ₂ /cm ²
100%	11,64	11,56	2,13	3,97	0,37	2,53.10 ¹⁵
50%	11,47	11,11	2,05	4,79	0,47	2,53.10 ¹⁵
25%	13,08	13,59	2,51	2,59	0,21	2,76.10 ¹⁵
10%	15,01	12,70	2,34	12,16	1,04	3,56.10 ¹⁵

Tableau 9 : Valeurs obtenues à partir des spectres infrarouges d'une surface 100% acide et de surfaces mixtes acide/décène. Région des -CH. Calcul effectué à partir de la calibration réalisée avec le dodécane.

	Nombre total de CH_2/cm^2 (10^{15})	CH_2 chaînes acides $/\text{cm}^2$ (10^{15})	CH_2 chaînes décyles $/\text{cm}^2$ (10^{15})	Chaînes acides greffées $/\text{cm}^2$ (10^{14})	Chaînes décyles greffées $/\text{cm}^2$ (10^{14})	Nombre total de chaînes $/\text{cm}^2$ (10^{14})	Taux de greffage
100 %	2,53	2,53	0	2,53	0	2,53	32,2 %
50 %	2,53	1,89	0,64	1,89	0,71	2,60	33,1 %
25%	2,76	1,06	1,70	1,06	1,89	2,95	38,5 %
10 %	3,56	1,30	2,26	1,30	2,51	3,81	48,5 %

Tableau 10 : Proportion de chaînes acides et de chaînes décyles greffées sur les surfaces acides.

A partir de ces valeurs, il est possible d'estimer le taux de recouvrement. Cette valeur est calculée par rapport à la densité atomique surfacique maximum d'un cristal de silicium Si(111), c'est-à-dire par rapport à $7,83 \cdot 10^{14}$ atomes/ cm^2 . L'encombrement stérique empêche une substitution totale des Si-H ; le taux de recouvrement maximal est de l'ordre de 50 %. Celui-ci est reporté dans le tableau 10 pour les différentes dilutions. Nous avons montré dans la partie précédente que les couches alkyles sont compactes. Dans le cas du greffage, par voie photochimique, du 1-décène sur une surface de silicium hydrogénée, le nombre de chaînes décyles greffées sur la surface est en moyenne de $3,1 \cdot 10^{14}$ chaînes/ cm^2 , ce qui correspond à un taux de recouvrement de 39 % . Cette valeur nous sert de référence pour étudier la compacité des couches acides.

Le graphe de la figure 44 représente le nombre de chaînes greffées sur la surface en fonction de la dilution de l'acide dans le décène. Cette courbe montre que le nombre de chaînes augmente au fur et à mesure de la dilution de l'acide dans le décène. Ceci signifie que les couches sont d'autant plus compactes que l'acide est dilué dans le décène. Pour les surfaces 100 % acide et 50 % acide, approximativement une liaison silicium-hydrogène sur trois est substituée. Dans le cas de la surface 25% acide, la densité surfacique est assez élevée. Cette surface est assez compacte. Le taux de recouvrement est quasiment identique à celui d'une couche décyle greffée par voie photochimique. En revanche, en ce qui concerne la surface 10% acide, il semblerait que la densité surfacique soit anormalement élevée comparée à la

surface décyle. Dans la discussion, nous ne tenons pas compte de la valeur obtenue pour cette surface.

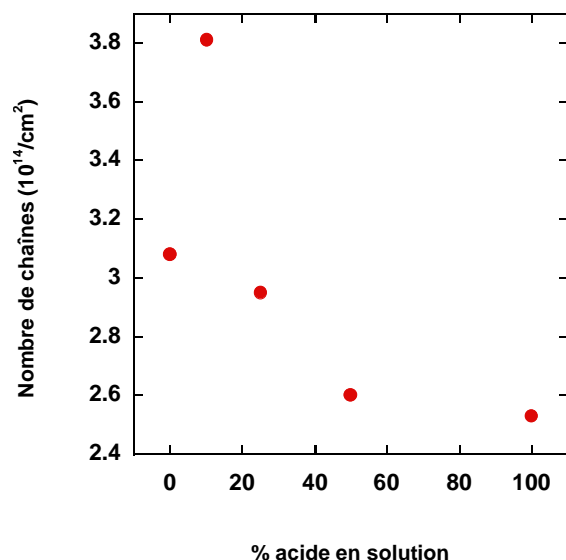


Figure 44 : Densité surfacique des monocouches en fonction de la dilution de l'acide dans le décène.

Le caractère non ordonné des couches 100% acides (v_{asCH_2} élevée) peut être expliqué par une compacité assez faible de la couche 100% acide. En effet, si la couche est peu dense, les molécules seront moins contraintes. On penserait instinctivement que les molécules auront tendance à se coucher sur la surface. Ceci est cependant contradictoire avec la valeur du rapport $2 N_{\perp}/N_{\parallel}$ si l'on considère que le plan défini par les atomes de carbones s'incline. En effet, nous trouvons une valeur de 0,37 pour les couches 100 % acide, ce qui suggère que les chaînes sont orientées préférentiellement perpendiculaires à la surface mais avec un angle d'inclinaison des molécules inférieur à 35° par rapport à la normale. Ces valeurs correspondent approximativement à celles que l'on a pu obtenir pour des surfaces décyles greffées par voie photochimique. En revanche, si l'on considère que le plan incliné est celui perpendiculaire aux liaisons C–C, les couches peuvent être couchées sur la surface, expliquant alors le caractère non ordonné des surfaces 100% acides.

2- 4- 5- Stoechiométrie des couches mixtes

La figure 45 représente le pourcentage d'acide greffé sur la surface en fonction du pourcentage d'acide en solution. Ce graphe montre que la courbe est non-linéaire. La proportion d'acide en volume dans la solution de départ n'est pas la même que la proportion d'acide sur la surface greffée. Le pourcentage d'acide greffé sur la surface est plus important que le pourcentage d'acide en solution. Ceci est vrai pour toutes les surfaces mixtes préparées ; le pic $\nu\text{C=O}$ est plus intense que celui attendu. L'acide semble donc se greffer plus facilement que le décène.

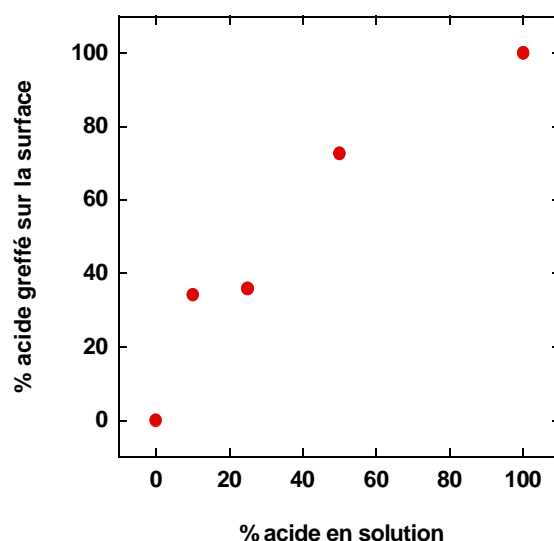


Figure 45 : Pourcentage d'acide greffé sur la surface en fonction du pourcentage d'acide en solution.

Avant de chercher à expliquer cette observation, analysons plus précisément les résultats. Les graphes (a) et (b) de la figure 46 représentent respectivement le nombre de chaînes décyles et le nombre de chaînes acides greffées sur les différentes surfaces, en fonction de la dilution de l'acide dans le décène.

Le graphe 46b montre que le nombre de chaînes acides greffées sur la surface 10% acide est déraisonnablement élevé. En revanche, sur la figure 46a, le point correspondant à la surface 10% semble correct. Ceci suggérerait alors que seules les chaînes acides sont en nombre trop important. Ceci pourrait être expliqué par un mauvais rinçage de la surface, laissant une

couche d'acide non greffé sur la surface, visible à l'infrarouge. Si l'on considère qu'à chaque chaîne acide greffée sur la surface est accrochée, par liaisons hydrogènes, une chaîne d'acide undécylénique, on peut recalculer le nombre exact d'acides greffés sur la surface. Cette approximation peut être faite dans la mesure où nous avons montré précédemment que sur une surface 100% acide mal rincée, l'intensité de chacun des pics ν_{CO} et ν_{sCH_2} est environ multipliée par deux. Le tableau 11 rassemble les résultats obtenus après avoir divisé le nombre de chaînes acides présentes sur la surface par deux.

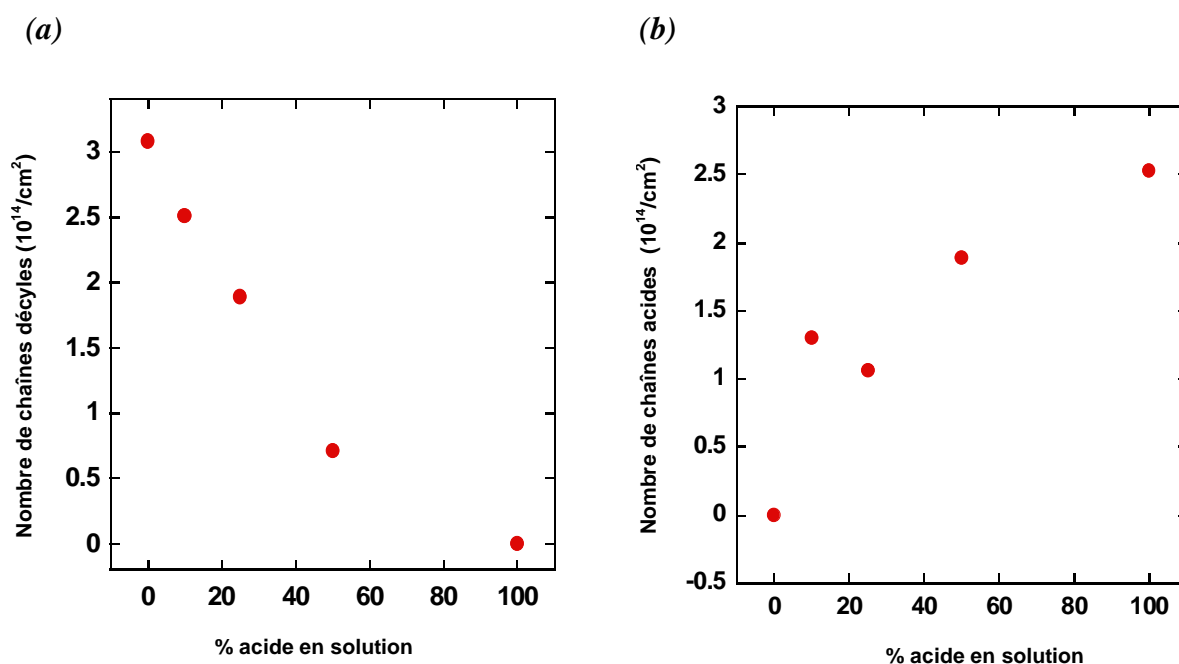


Figure 46 : Nombre de chaînes décyles (a) et de chaînes acides (b) greffées sur les surfaces 100% acide, sur les surfaces mixtes et sur les surfaces décyles.

	CH ₂ chaînes acides /cm ² (10 ¹⁵)	Nombre total de CH ₂ /cm ² (10 ¹⁵)	CH ₂ chaînes décyles /cm ² (10 ¹⁵)	Chaînes acides greffées /cm ² (10 ¹⁴)	Chaînes décyles greffées /cm ² (10 ¹⁴)	Nombre total de chaînes /cm ² (10 ¹⁴)	Taux de greffage
10% expérimental	1,30	3,56	2,26	1,30	2,51	3,81	48,5 %
10 % recalculé	0,65	2,91	2,26	0,65	2,51	3,16	40,2 %

Tableau 11 : Nombre de chaînes acides et de chaînes décyles greffées sur la surface pour la surface 10% acide : valeurs expérimentales et valeurs recalculées, en divisant par deux le nombre de chaînes acides, supposées sous forme de bicouche.

Voici alors les graphes que l'on obtiendrait après correction des valeurs de la surface 10% acide (figure 47 et 48).

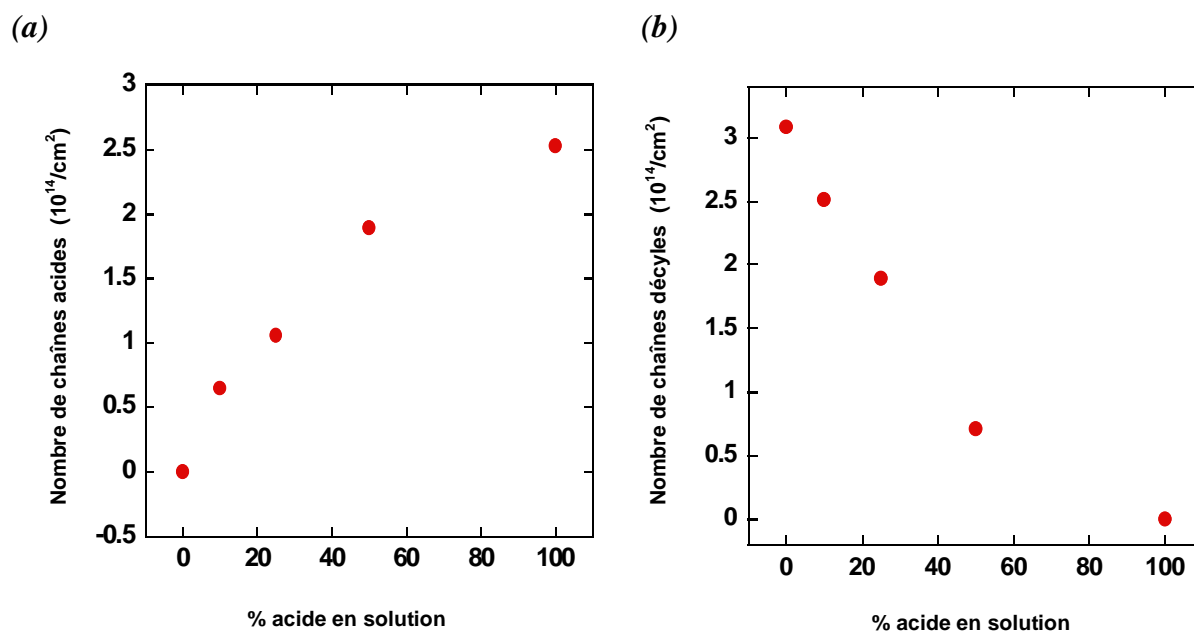


Figure 47 : Nombre de chaînes acides (a) et de chaînes décyles (b) greffées sur les surfaces 100% acide, sur les surfaces mixtes et sur les surfaces décyles, après correction des valeurs de la surface 10% acide.

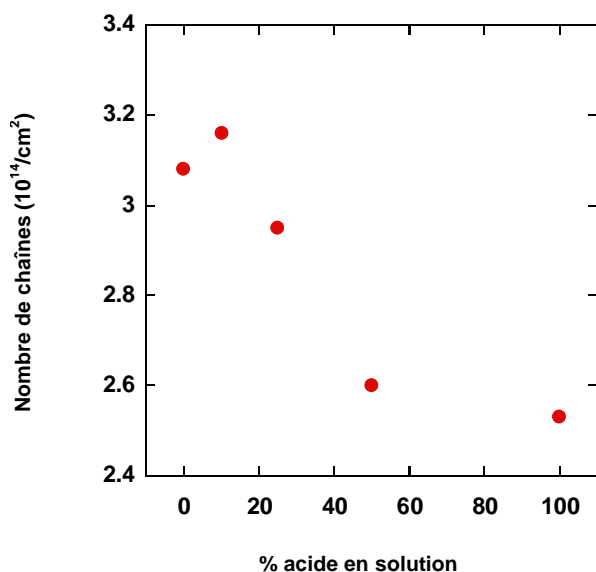


Figure 48 : Compacité des surfaces acides après correction de la valeur à 10%.

La figure 47a montre le nombre de chaînes acides greffées sur la surface. On voit que le point à 10% suit bien l'allure de la courbe. Il semblerait donc que des chaînes acides non greffées sont accrochées sur toutes les chaînes acides présentes sur la surface. Si l'on considère que cette correction est justifiée, on voit que la surface 10% acide est aussi compacte que la surface décyle greffée par voie photochimique (figure 48).

2- 4- 6- Etude de la cinétique

La tendance de l'acide à se greffer plus facilement que le décène sur la surface hydrogénée (forte non-linéarité de la courbe de la figure 46b) est un résultat surprenant. Afin de l'expliquer, nous avons modélisé la cinétique du greffage simultané de ces deux espèces. On considère que les deux espèces ont une cinétique du premier ordre et que la constante de vitesse est différente selon les deux espèces.

On a alors :

$$\frac{d\theta_1}{dt} = k_1 c_1 (1 - \theta_1 - \theta_2) \quad \text{et} \quad \frac{d\theta_2}{dt} = k_2 c_2 (1 - \theta_1 - \theta_2), \quad (1)$$

où les indices 1 et 2 correspondent respectivement au décène et à l'acide undécylénique, et θ , c et k représentent respectivement le taux de recouvrement, la fraction en solution ($c_1 + c_2 = 1$), et la constante de vitesse.

En additionnant les deux équations (1), on obtient :

$$\frac{d(\theta_1 + \theta_2)}{dt} = (k_1 c_1 + k_2 c_2) (1 - \theta_1 - \theta_2) \quad (2)$$

$$\text{Soit } \frac{d(\theta_1 + \theta_2)}{1 - (\theta_1 + \theta_2)} = (k_1 c_1 + k_2 c_2) dt \quad (2)$$

$$-\log [1 - (\theta_1 + \theta_2)] = (k_1 c_1 + k_2 c_2) t + C$$

$$[1 - (\theta_1 + \theta_2)] = C' e^{-(k_1 c_1 + k_2 c_2) t}$$

$$\text{à } t = 0 : \theta_1 = \theta_2 = 0 \text{ d'où } C' = 1$$

$$\text{donc } \theta_1 + \theta_2 = 1 - e^{-(k_1 c_1 + k_2 c_2) t}$$

En remplaçant $\theta_1 + \theta_2$ dans (1), on obtient :

$$\frac{d\theta_1}{dt} = k_1 c_1 \left[e^{-(k_1 c_1 + k_2 c_2) t} \right]$$

et

$$\frac{d\theta_2}{dt} = k_2 c_2 \left[e^{-(k_1 c_1 + k_2 c_2) t} \right]$$

D'où :

$$\theta_1 = \frac{k_1 c_1}{k_1 c_1 + k_2 c_2} [1 - e^{-(k_1 c_1 + k_2 c_2)t}]$$

$$\theta_2 = \frac{k_2 c_2}{k_1 c_1 + k_2 c_2} [1 - e^{-(k_1 c_1 + k_2 c_2)t}]$$

A un temps t infini :

$$\theta_1(t = \infty) = \frac{k_1 c_1}{k_1 c_1 + k_2 c_2}$$

$$\theta_2(t = \infty) = \frac{k_2 c_2}{k_1 c_1 + k_2 c_2}$$

On a finalement à $t = \infty$:

$$\theta_1 = 1 - \theta_2 = \frac{c_1}{(k_2 / k_1) + (1 - k_2 / k_1) c_1}$$

Dans cette expression, le rapport k_2 / k_1 correspond au rapport de la vitesse de réaction de l'acide par rapport à celle du décène. A partir de cette dernière équation, on trace la courbe se rapprochant au maximum des points expérimentaux. La figure 49 représente le rapport de l'absorbance des groupements CO à l'absorbance des groupements CH₂, en fonction du pourcentage d'acide en solution, dans le cas où nous ne tenons pas compte de la valeur à 10% (graphe a) et dans le cas où nous tenons compte de la valeur à 10% recalculée (graphe b).

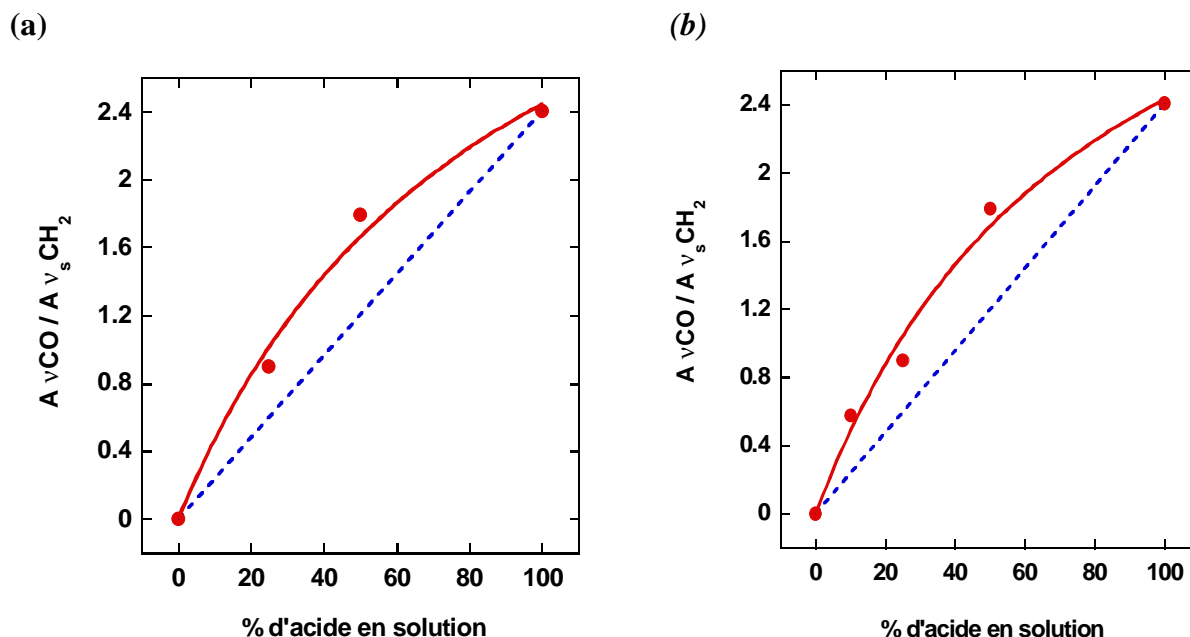


Figure 49 : Pourcentage d'acide greffé sur les surfaces en fonction du pourcentage d'acide dans la solution (a) sans tenir compte de la valeur à 10%, (b) en tenant compte de la valeur à 10% corrigée.

L'ajustement des courbes de la figure 49 nous donne une valeur k_1 / k_2 d'environ 0,46 dans les deux cas, ce qui signifie que l'acide réagit environ 2 fois plus rapidement que le décène. La réactivité des doubles liaisons C=C est plus ou moins identique dans le décène et dans l'acide undécylénique. On ne s'attend pas à ce que le groupement fonctionnel affecte la réactivité s'il y a une chaîne de dix carbones. Une explication plausible peut être une forte physisorption de l'acide undécylénique sur la surface hydrogénée.

2- 5- Caractérisation des surfaces acides par mesures d'impédance

Les mesures d'impédance apportent deux informations importantes sur les couches obtenues : les propriétés électroniques de l'interface silicium/monocouche organique et la fraction volumique occupée par les molécules. Les résultats obtenus vont être corrélés avec ceux obtenus par spectroscopie infrarouge. Le principe de la spectroscopie d'impédance a été décrit au chapitre 2.

2- 5- 1- Etude des propriétés électroniques

Le graphe de la figure 50 représente les courbes $C(V)$ obtenues pour une surface hydrogénée et pour une surface 100% acide préparée par voie photochimique. La courbe en bleu correspond à une mesure $C(V)$ d'une surface hydrogénée que l'on a laissé s'oxyder à l'air. Toutes les mesures ont été effectuées à 1 kHz, dans H_2SO_4 (0,1 M).

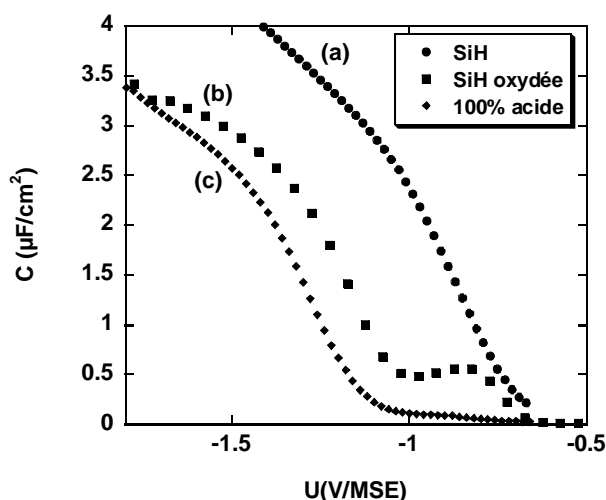


Figure 50 : Courbes de capacité en fonction du potentiel (a) pour une surface fraîchement hydrogénée, (b) pour une surface oxydée (surface hydrogénée vieillie 6 mois à l'air), (c) pour une surface 100% acide.

A partir de ces courbes, nous constatons que la surface oxydée présente un pic, associé à la présence d'états de surface. Celui-ci n'apparaît pas sur les deux autres courbes. Les propriétés électroniques de la surface 100% acide restent comparables à celles de la surface hydrogénée : la densité d'états localisés en surface y est très faible. On attribue ce résultat au fait que les liaisons silicium-hydrogène formées ne possèdent pas de niveaux d'énergie dans le gap du silicium. Il en est de même pour les liaisons Si-C. On en conclut donc que la surface modifiée par l'acide undécylénique pur est passivante d'un point de vue électronique et qu'il n'y a vraisemblablement pas d'oxyde à l'interface silicium / monocouche organique, auquel cas nous aurions eu un pic d'états de surface.

2- 5- 2- Etude de la compacité des couches : cas des surfaces mixtes

Nous avons déterminé la capacité des couches mixtes en fonction du pourcentage d'acide présent dans la solution de greffage. Nous avons vu précédemment (chapitre 3) que les surfaces 100% décyles préparées par voie photochimique sont relativement compactes. Nous allons donc utiliser cette surface comme référence pour juger de la compacité des couches 100% acides et des couches mixtes.

La figure 51a montre la courbe de capacité, en fonction du potentiel, d'une surface 100 % acide greffée. Nous avons vu précédemment que le greffage d'une couche décyle conduit à la diminution de la capacité. Dans le cas de la surface 100% acide, la valeur de la capacité est très élevée, presque identique à celle obtenue dans le cas d'une surface hydrogénée. Deux mécanismes peuvent expliquer cette valeur élevée du plateau. Si la monocouche est peu compacte, l'électrolyte peut facilement pénétrer dans la couche et donc augmenter la constante diélectrique de celle-ci. D'autre part, dans le cas d'une couche faiblement compacte, les chaînes peuvent avoir tendance à se coucher sur la surface, conduisant à une épaisseur beaucoup plus faible de la monocouche. Le modèle que nous avons utilisé pour ajuster les courbes est très bien adapté pour des couches hydrophobes (cas des surfaces décyles). Cependant, il se peut qu'il ne s'adapte pas aussi bien dans le cas de couches hydrophiles.

Dans le cas des surfaces mixtes -COOH/-CH_3 (figure 51b), on note l'absence de pic d'états de surface, quelle que soit la dilution de l'acide dans le décène, ce qui suggère qu'il n'y a vraisemblablement pas d'oxyde à l'interface silicium/monocouche organique alors que les surfaces 100% décyles préparées par voie photochimique possèdent toutes un léger pic d'états de surface. De façon remarquable, l'acide, même introduit en faible proportion dans la solution de décène, conduit à des surfaces exemptes d'oxyde. Ce résultat corrobore les observations faites en spectroscopie infrarouge. Par ailleurs, des valeurs de capacité plus faibles que dans le cas des surfaces 100% acide sont observées. La capacité de la couche diminue d'autant plus que l'acide est dilué dans le décène. Ceci prouve donc que les couches deviennent de plus en plus compactes lorsque le pourcentage de chaînes décyles greffées sur la surface augmente. Ces résultats suivent la même tendance que ceux obtenus par spectroscopie infrarouge, qui montrent que les surfaces acides sont d'autant plus compactes que l'acide est dilué dans le décène. Cependant, les mesures $C(V)$ montrent que les couches

acides restent tout de même moins compactes que les couches 100% décyles, alors que par infrarouge les couches 25% acide et 10% acide semblaient être d'une compacité comparable à celle de la couche 100% décyle.

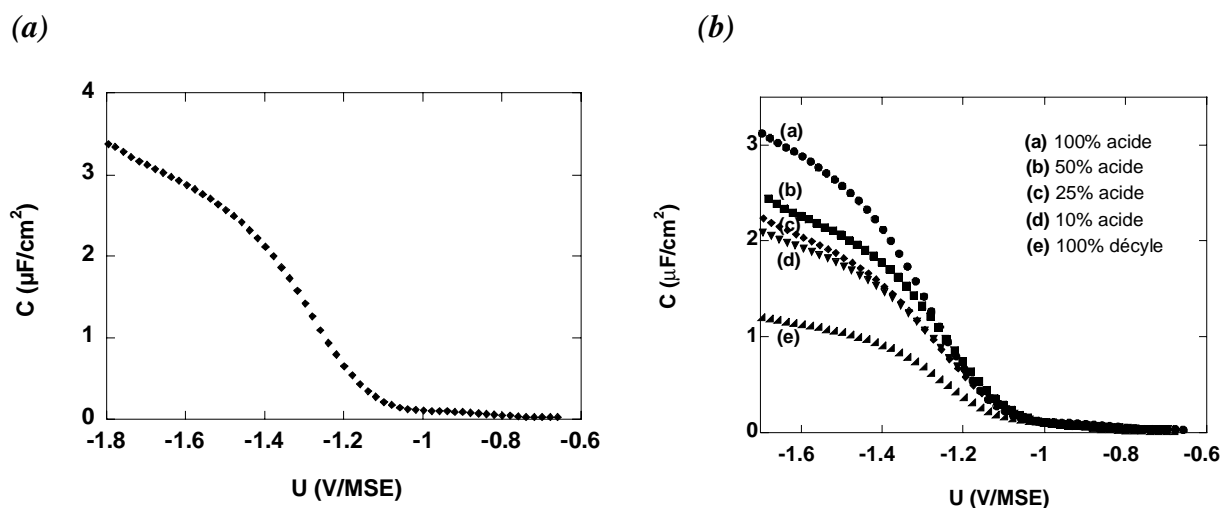


Figure 51 : Courbes capacité-potential dans H_2SO_4 0,1M (a) d'une surface modifiée 100% acide (b) de surfaces mixtes acide/décène. Mesures enregistrées à 1 kHz.

Ces courbes expérimentales ont ensuite été ajustées. La figure 52 illustre un ajustement réalisé pour une surface 50% acide.

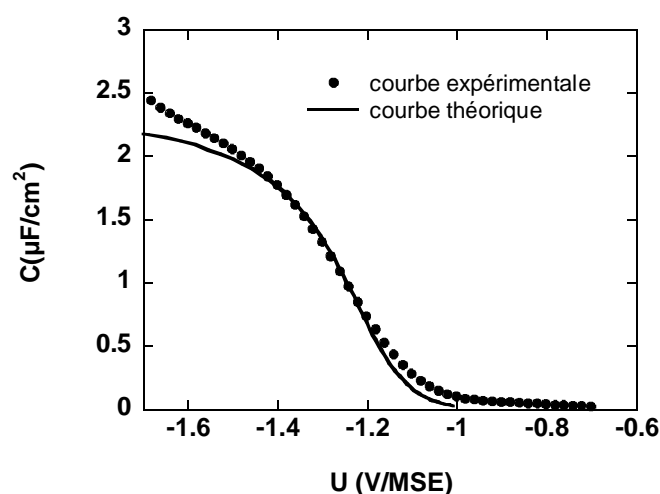


Figure 52 : Ajustement d'une courbe $C(V)$ d'une surface 50 % acide.

Cet ajustement nous permet de déterminer la capacité de la couche moléculaire, la fraction volumique occupée par les molécules et le potentiel de bandes plates. Ce dernier peut être déterminé à partir du diagramme de Mott-Schottky ou à partir de l'ajustement de la courbe expérimentale.

La figure 53 illustre le diagramme de Mott-Schottky obtenu pour une surface 50% acide. Ce graphe représente les variations expérimentales de $1/C^2$ en fonction de V . A partir de la relation de Mott-Schottky (équ.1) et de la courbe $1/C^2$ en fonction de V , il est possible de déduire le potentiel de bandes plates.

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{q \epsilon_{SC} \epsilon_0 N_D} \left(V - V_{BP} - \frac{kT}{q} \right) \quad (\text{équ.1})$$

avec : ϵ_{SC} = constante diélectrique du semi-conducteur (11,7 pour le silicium)

ϵ_0 = permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$)

N_D = densité de donneurs

V = potentiel appliqué

V_{BP} = potentiel de bandes plates

$kT/q = 25 \text{ mV}$ à température ambiante

Le diagramme de Mott-Schottky est ajusté à l'aide d'une droite dont l'abscisse à l'origine permet de déterminer le potentiel de bandes plates. Par extrapolation de la droite à $1/C^2 = 0$, nous obtenons $V(0) = V_{FB} + kT/q = -1,039 \text{ V/MSE}$, soit $V_{FB} = -1,064 \text{ V/MSE}$.

En ajustant la courbe expérimentale obtenue en accumulation pour la surface 50%, nous trouvons une valeur de potentiel de bandes plates de $-1,048 \text{ V/MSE}$. Dans les deux cas, le potentiel de bandes plates est quasiment similaire, la différence étant inférieure à 20 mV.

Dans la suite des extrapolations, nous avons déterminé le potentiel de bandes plates à partir de l'ajustement de la courbe expérimentale en accumulation.

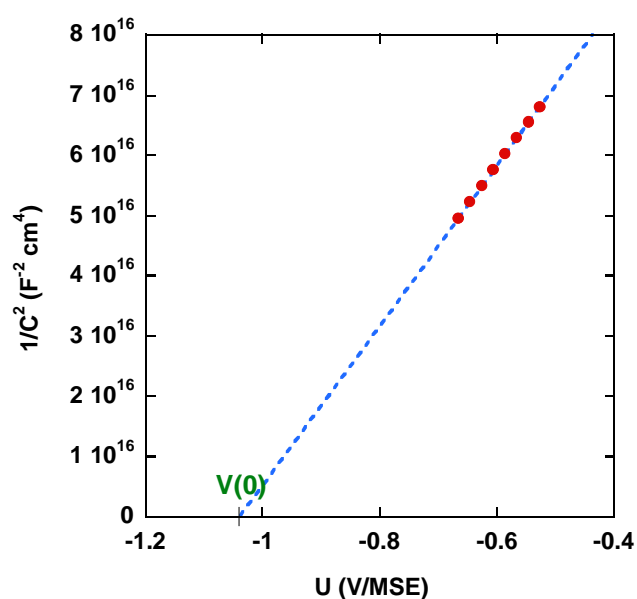


Figure 53 : Diagramme de Mott-Schottky obtenu pour une surface 50% acide.

Le tableau 12 rassemble les analyses des courbes $C(V)$ obtenues dans le cas des surfaces acides et des surfaces décyles préparées par voie photochimique.

% acide	100 %	50 %	25 %	10 %	0 %
Capacité C_{mh} (en $\mu F/cm^2$)	3,3	2,5	2,4	2,2	1,7
ϵ	-	11	10	8	2,7
Fraction occupée par les molécules (%)	-	~ 32,5	~ 33,5	~ 35	~ 46
V_{FB} (V/MSE)	-1040	-1048	-1060	-1045	-1105

Tableau 12 : Caractéristiques des courbes capacité-potentiel dans H_2SO_4 0,1M dans le cas de surfaces 100% acide ou mixtes acide/décène. La capacité est calculée par rapport à un taux de substitution maximal d'une chaîne organique par site de surface.

Les valeurs données dans ce tableau nous apportent deux informations importantes, une concernant la fraction volumique occupée par les molécules et l'autre relative au potentiel de

bandes plates. La fraction moléculaire est calculée dans ce cas par rapport à un taux de substitution maximal de 100%, c'est-à-dire par rapport à $7,83 \cdot 10^{14}$ atomes/cm². Comme remarqué précédemment, les couches deviennent de plus en plus compactes en augmentant la dilution de l'acide dans le décène. La couche 100% acide est très peu compacte. On ne note quasiment pas de différence de compacité entre les couches 50% acides, 25% acides et 10% acides. Les couches mixtes sont plus denses mais leur compacité n'atteint pas celle d'une couche 100% décyle. La deuxième information importante est la variation du potentiel de bandes plates en fonction de la dilution de l'acide. Généralement, la valeur de V_{FB} est de plus en plus négative pour des couches bloquantes. On ne note pas de différences significatives pour les différentes surfaces acides. Cependant, le potentiel de bandes plates de la surface 100% décyle est beaucoup plus négatif. Ceci confirmerait alors le fait que les surfaces acides ne sont pas aussi compactes que les surfaces décyles. Néanmoins, d'autres effets peuvent faire varier la valeur du potentiel de bandes plates. Comme nous l'avons montré sur la courbe de la figure 50, une oxydation de la surface provoque un décalage du potentiel de bandes plates vers les potentiels plus négatifs. Il est alors difficile dans ce cas de distinguer l'effet de la compacité de la couche et d'une oxydation partielle de la surface.

Cette étude de compacité des couches par mesures d'impédance électrochimique nous a permis de confirmer les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge, à savoir une augmentation de la compacité des couches pour des surfaces acides de plus en plus diluées dans le décène et l'absence d'oxyde à l'interface silicium/monocouche organique. En revanche, les valeurs de compacité obtenues par analyse des spectres infrarouges sont plus fortes que celles déterminées par les mesures $C(V)$. En effet, dans le cas de la surface 100% acide, les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge nous montrent que la couche 100% acide est moins compacte que les autres surfaces acides mais qu'une liaison silicium-hydrogène sur trois est tout de même substituée. Les mesures $C(V)$ quant à elles suggèrent que la couche 100% acide est très peu compacte. Le modèle que l'on utilise pour ajuster les courbes $C(V)$ est très bien adapté pour les couches hydrophobes. Celui-ci n'est peut être pas aussi bien adapté pour les surfaces hydrophiles. Dans le cas de la surface 100% acide, l'électrolyte peut pénétrer plus facilement dans la couche et ainsi augmenter considérablement la constante diélectrique effective de la couche acide.

3- Préparation des surfaces par voie thermique et caractérisations

Jusqu'à présent, nous avons privilégié la voie photochimique pour greffer les molécules d'acide sur la surface de silicium hydrogénée. Or, lors de l'étude précédente nous avons montré que les surfaces décyles greffées par voie catalytique ou thermique sont plus compactes que les surfaces décyles greffées par voie photochimique (chapitre 3).

Il a été rapporté dans la littérature que les greffages par voie catalytique sont réalisables avec des molécules fonctionnalisées lorsque le catalyseur utilisé est EtAlCl_2 mais dans ce cas le catalyseur doit être introduit en large excès. Celui-ci joue le rôle de protecteur du groupement fonctionnel et de catalyseur. Nous n'avons pas testé cette méthode pour le greffage des chaînes acides. Cependant, nous avons montré à travers quelques expériences préliminaires que l'acide undécylénique peut se greffer par voie thermique sur une surface de silicium hydrogénée. Ne connaissant pas la température à laquelle les acides carboxyliques commencent à se décomposer, nous avons réalisé la réaction à 170°C , pendant 20h. Ces surfaces ont ensuite été rincées selon la même procédure que pour les surfaces préparées par voie photochimique, c'est-à-dire à chaud dans l'acide acétique. Le greffage des chaînes acides par voie thermique a été étudié dans le cas d'une surface 10% acide et 100% acide. La surface 10% acide a été caractérisée par AFM et par mesures de capacité en solution. L'étude infrarouge des surfaces acides greffées thermiquement a été réalisée pour une surface 100% acide, afin de visualiser au mieux les pics.

3- 1- Caractérisation par AFM des surfaces acides préparées thermiquement

La figure 54 montre les images AFM d'une surface 100% acide préparée thermiquement. La surface est propre après rinçage à l'acide acétique. On distingue les terrasses atomiquement planes, séparées par des marches rectilignes et parallèles. Le greffage de l'acide par voie thermique n'a donc pas modifié la structure de la surface hydrogénée initiale.



Figure 54 : Images AFM d'une surface 100% acide, préparée par voie thermique et rincée à l'acide acétique, selon la procédure habituelle.

3- 2- Caractérisation par spectroscopie infrarouge des surfaces acides préparées thermiquement

La figure 55 montre le spectre infrarouge, en géométrie ATR, d'une surface 100 % acide greffée par voie thermique. Ce spectre a été enregistré en polarisation p et s. Il montre la présence des pics relatifs aux groupements méthylènes à 2850 cm^{-1} et 2920 cm^{-1} . Le pic à 1710 cm^{-1} est attribué au groupement C=O de la fonction acide. On distingue également les pics à 1415 cm^{-1} et 1285 cm^{-1} , caractéristiques des groupements C–OH. En revanche, un pic caractéristique des liaisons Si–O–Si ou Si–O–C semble présent dans le cas du greffage par voie thermique. Il semble difficile de conclure quant à l'origine du pic à 1050 cm^{-1} . Celui-ci peut-être dû à une oxydation de la surface ou à une réaction partielle des groupements acides –COOH sur la surface. Ce spectre, par ailleurs quasiment identique à celui de la surface 100% acide greffée par voie photochimique, montre que l'acide ne s'est pas décomposé à 170 °C .

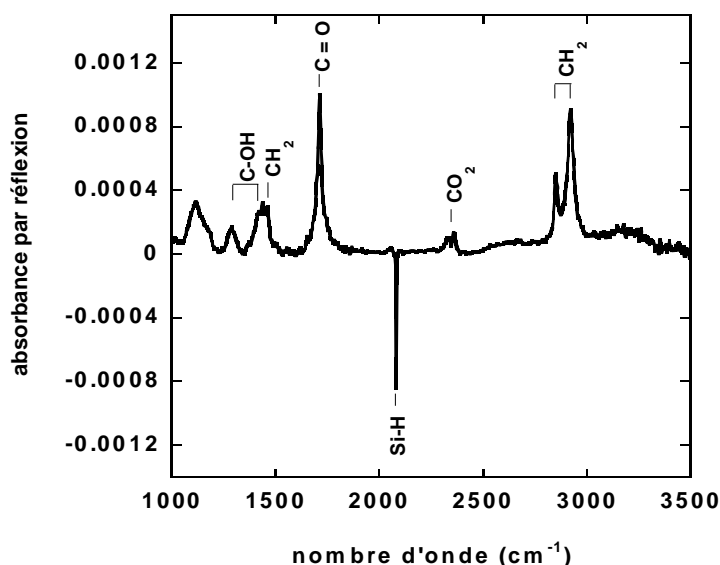


Figure 55 : Spectre infrarouge, en géométrie ATR, d'une surface 100% acide greffée par voie thermique, en polarisation *p*.

Le tableau 13 rassemble les données infrarouges des surfaces 100 % acide préparées par voie photochimique et par voie thermique. A partir de ces valeurs, nous avons déterminé la compacité des couches. Nous avons repris les valeurs notées dans le tableau 9 pour la surface 100 % acide préparée photochimiquement. Pour la surface 100 % thermique, nous avons ajusté le pic $\nu\text{C=O}$ à l'aide d'une lorentzienne et le massif des $-\text{CH}$ avec cinq fonctions de Voigt. La densité surfacique a été calculée à partir de la calibration réalisée avec le dodécane.

	Abs_p (10^3)	Abs_s (10^3)	N_{\parallel} (10^{15}cm^{-2})	N_{\perp} (10^{15}cm^{-2})	$2 N_{\perp}/N_{\parallel}$	Nombre de chaînes (10^{14}cm^{-2})	Taux de greffage
100 % acide photochimique	11,64	11,56	2,13	0,40	0,37	2,53	32,2 %
100% acide thermique	11,48	9,75	1,80	0,92	1,02	2,72	34,6 %

Tableau 13 : Etude de la compacité des couches dans le cas d'une surface 100% acide, greffée par voie photochimique ou thermique.

D'après les résultats du tableau ci-dessus, la surface 100% acide préparée par voie thermique est aussi compacte que la surface 100% acide préparée par voie photochimique. En revanche, le rapport $2 N_{\perp}/N_{\parallel}$ est très différent en fonction de la méthode de greffage des chaînes acides. Dans le cas du greffage par voie thermique, les chaînes acides semblent bien inclinées à 35° par rapport à la normale à la surface. On se situerait dans le cas d'un arrangement idéal des chaînes sur la surface. Dans le cas du greffage par voie photochimique, les chaînes semblent être plus redressées sur la surface, c'est-à-dire inclinées à moins de 35° par rapport à la normale à la surface. Nous avons déjà remarqué l'influence de la méthode de greffage sur ce rapport $2 N_{\perp}/N_{\parallel}$ dans le cas des couches alkyles.

3- 3- Caractérisation par mesures d'impédance électrochimique des surfaces acides préparées thermiquement

Les mesures de capacité en solution ont été réalisées dans le cas de la surface 10% acide, dont les images AFM sont données ci-dessus (figure 54). La figure 56 montre les courbes $C(V)$ obtenues dans le cas de surfaces 10% acides, greffées par voie thermique et par voie photochimique. Les mesures sont effectuées dans H_2SO_4 (0,1 M) et les courbes sont enregistrées à 1 kHz.

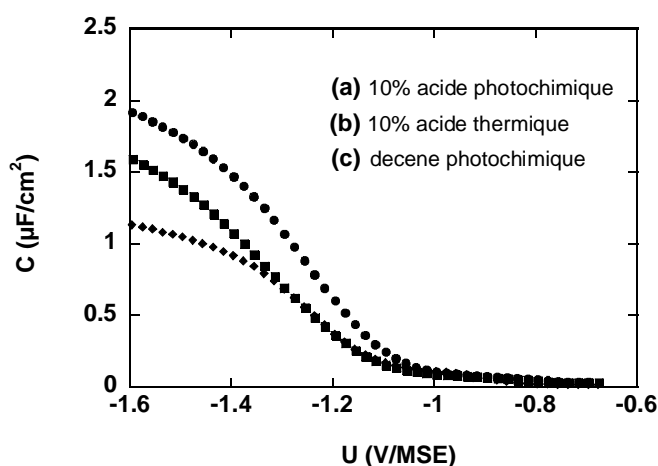


Figure 56 : Mesures $C(V)$ de surfaces 10 % acide (voie photochimique (a) et voie thermique (b)) et d'une surface décyle préparée par voie photochimique (c).

La courbe de la surface 10 % acide montre que la couche possède de bonnes propriétés électroniques puisqu'il n'y a pas de pic d'états de surface. Les analyses de ces courbes sont rassemblées dans le tableau 14.

Ces résultats montrent que la surface 10% acide préparée par voie thermique est sensiblement plus compacte que celle préparée par voie photochimique. Néanmoins, la capacité de la surface 10% acide préparée thermiquement reste supérieure à celle de la surface décyle préparée photochimiquement. Aucune différence significative n'apparaît au niveau du potentiel de bandes plates entre les surfaces acides greffées photochimiquement ou thermiquement.

	10 % acide photochimique	10 % acide thermique	100 % décène photochimique
Capacité C_{mh} (en $\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	2,2	1,9	1,3
ϵ	8	5,5	2,7
Fraction occupée par les molécules (%)	~ 35 %	~ 38 %	~ 46 %
U_{FB} (V/MSE)	-1045	-1039	-1105

Tableau 14 : Analyse des courbes $C(V)$: détermination de la constante diélectrique de la couche et de la capacité C_{mh} , combinaison de la couche de Helmholtz et de la couche moléculaire. Le potentiel de bandes plates est obtenu par ajustement de la courbe expérimentale. La fraction moléculaire est calculée dans ce cas par rapport à un taux de substitution maximal de 100%.

Les mesures $C(V)$ sont en accord avec la spectroscopie infrarouge dans le sens où la couche 10% acide préparée thermiquement est un peu plus compacte que la couche 10% acide préparée par voie photochimique. Par voie thermique, l'acide se greffe très majoritairement par la double liaison mais il y a un doute quant à un greffage total via la liaison $\text{C}=\text{C}$. En effet, le spectre infrarouge de la surface 10% acide greffée par voie thermique possède un pic dans

la région $1000-1100\text{ cm}^{-1}$, attribué à de l'oxyde ou à des liaisons Si-O-C. Par ailleurs, les mesures C(V) montrent que l'interface silicium/couche acide n'est vraisemblablement pas oxydée. Ces résultats sont encourageants. Il reste cependant certains points à améliorer. Comme indiqué au chapitre 3, la température de chauffage est un paramètre déterminant pour l'obtention de couches compactes. Une optimisation de la température de greffage de l'acide undécylénique sur la surface de silicium hydrogénée permettrait peut-être d'améliorer la compacité des couches.

4- Affinité d'un oxyde high K pour une couche acide

Nous avons montré précédemment qu'il est possible de greffer des chaînes terminées par des groupements acides sur une surface de silicium hydrogénée. L'objectif final étant d'accrocher un oxyde high K sur ces couches, nous avons réalisé un premier test d'adhésion d'un oxyde high K sur une surface terminée par des groupements hydrophiles. Cette expérience a été réalisée en collaboration avec Philippe Barboux et Gabriel Freiman, du groupe Chimie du Solide, du laboratoire PMC, qui travaillent sur la synthèse, à basse température, de matériaux de type zircone. Dans cette étude, nous avons choisi de faire croître une couche de ZrO_2 à partir d'une solution de précurseurs diluée de tétraalcoxyde de zirconium Zr(OR)_4 ($\text{R} = -(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$), pour ne déposer que des couches atomiques. Cet oxyde a été déposé, par cycles successifs, sur une surface 100% acide, par dip coating, c'est-à-dire par un procédé de chimie douce. Après chaque dépôt, la surface est rincée à l'éthanol puis hydrolysée à l'eau.

La surface résultante a été caractérisée par spectroscopie infrarouge (figure 57). Le spectre infrarouge a été enregistré après le dépôt d'une couche d'oxyde, la référence de ce spectre étant le spectre de la surface 100% acide fraîchement préparée.

La disparition d'un pic à 1710 cm^{-1} , correspondant au groupement CO d'un acide carboxylique, et l'apparition de deux pics à 1460 cm^{-1} et 1560 cm^{-1} , attribués à des groupements CO d'un carboxylate, montre que la première couche d'oxyde s'est accrochée aux groupements acides pour former une liaison $-\text{COOZr}$.

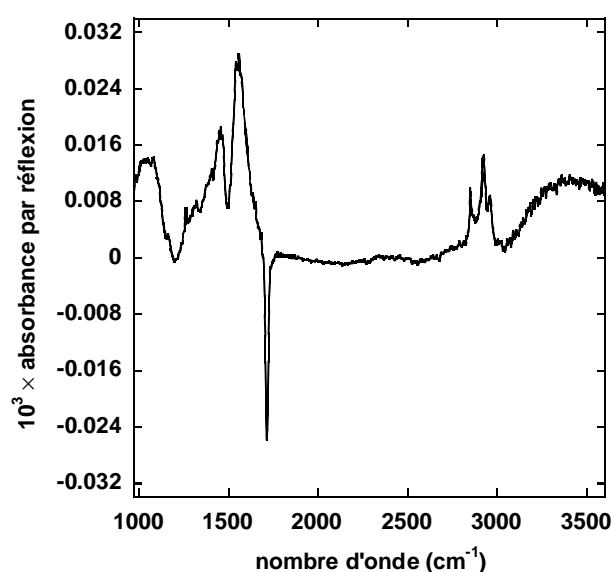
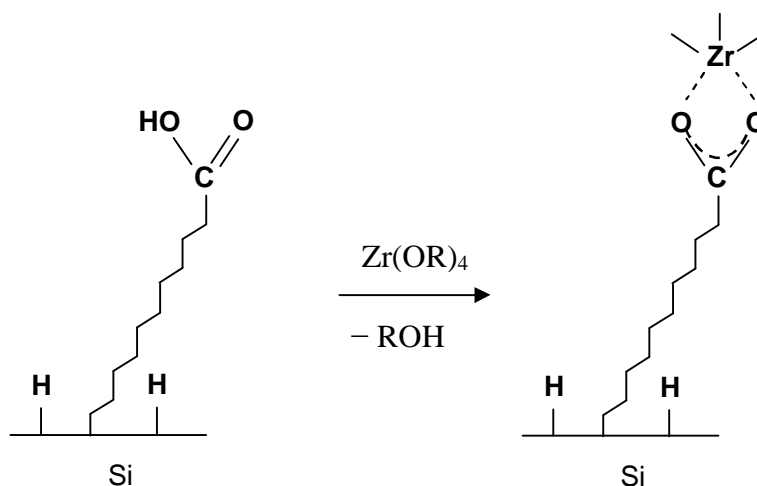


Figure 57 : Spectre infrarouge, en géométrie ATR, de la première couche d'oxyde high K, ZrO_2 , sur une surface 100% acide. La bande ν_{CH} est attribuable à des groupements alcoxydes non hydrolysés.

La réaction peut alors être écrite de la manière suivante :



5- Conclusion

Des couches acides ont été préparées en une seule étape par hydrosilylation photochimique entre une surface de silicium hydrogénée et l'acide undécylénique. Le rinçage de ces surfaces est une étape délicate. Seul l'acide acétique nous a permis d'obtenir des surfaces propres, sans

résidus physisorbés. L'étude des spectres infrarouges dans une large gamme de nombre d'onde montre que les surfaces acides ne sont ni oxydées ni greffées par le groupement fonctionnel. Le greffage a lieu uniquement par la double liaison C=C.

Les couches mixtes acide/décène conduisent à des couches plus compactes, comme indiqué par la spectroscopie infrarouge et les mesures d'impédance électrochimique.

L'étude de la composition des couches mixtes a montré que l'acide réagit environ 2 fois plus rapidement que le décène, probablement en raison d'une forte physisorption de l'acide undécylénique sur la surface hydrogénée. Par ailleurs, les mesures d'impédance électrochimique nous montrent que les surfaces acides sont passivées et possèdent une très faible densité d'états de surface.

A travers quelques expériences préliminaires, nous avons montré que des couches acides peuvent également être obtenues par voie thermique, permettant d'améliorer légèrement la compacité des couches.

*Chapitre 5 : Etude de la stabilité thermique
des surfaces modifiées*

Dans l'industrie de la microélectronique, l'ALCVD (pour Atomic Layer Chemical Vapour Deposition) est la technique la plus couramment utilisée pour déposer les oxydes high K sur substrats de silicium. Les dépôts se font à haute température ($\geq 300^{\circ}\text{C}$). Les monocouches organiques que nous avons greffées sur un substrat de silicium doivent permettre l'accrochage d'un oxyde high K. L'étude de la stabilité thermique de ces monocouches est essentielle dans la mesure où celles-ci doivent résister aux températures utilisées lors des étapes ultérieures de fabrication des composants.

Quelques études ont déjà été réalisées dans ce domaine. Maboudian et al. ont montré que les monocouches organiques greffées sur silicium sont stables en ultravide jusqu'à 615K.⁹⁰ Cette étude a été réalisée par spectroscopie HREELS (high-resolution electron energy loss spectroscopy). Une décomposition partielle de la monocouche octadécyle à 650 K est marquée par une diminution de l'intensité des pics de vibrations des groupements –CH et l'apparition de modes Si-H. Ceci suggérerait alors que la désorption a lieu selon une réaction d'élimination en β -hydrure (analogue au processus inverse de l'hydrosilylation).

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'étude de la stabilité thermique de nos monocouches organiques sous atmosphère contrôlée. Après avoir décrit le principe de la mesure, nous présenterons les différents résultats obtenus dans le cas du greffage de chaînes alkyles (plus ou moins longues) et dans le cas de chaînes terminées par des fonctions acides. Nous testerons également la résistance de celles-ci en milieu oxydant et réducteur. La spectroscopie infrarouge, en géométrie ATR, intervient comme l'outil principal de cette étude.

1- Principe de la mesure

Afin d'étudier la stabilité thermique des monocouches greffées sur silicium, une cellule spécifique a été construite au laboratoire. Elle permet d'examiner le comportement thermique in situ de ces monocouches greffées sur la surface du silicium par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, en géométrie ATR. La photo de la cellule ainsi que les schémas décrivant l'intérieur de la cellule sont illustrés sur la figure 58. Cette cellule est constituée de

différents éléments : l'échantillon, une plaque de cuivre, une résistance chauffante et deux écrans thermiques (lames de verre dorées). L'échantillon est placé au contact de la plaque de cuivre, près de la résistance chauffante. Grâce à cette résistance, l'échantillon peut être chauffé jusqu'à 450°C. Les écrans thermiques favorisent l'échange résistance chauffante/échantillon par rayonnement et limitent les déperditions de chaleur. Un thermocouple fixé sur la plaque de cuivre permet de mesurer la température à l'intérieur de la cellule. Un système de régulation ajuste la température de la cellule à la température de consigne que nous avons fixée. La température a été calibrée à partir des points de fusion de LiNO_3 (255°C) et NaNO_3 (307°C). Par ailleurs, la cellule peut être fermée de façon hermétique, ce qui permet de pouvoir travailler sous pression atmosphérique ou sous un vide partiel. Nous pouvons travailler sous atmosphère réductrice (noxal : mélange Argon/Hydrogène : 90/10) ou oxydante (air) et ainsi tester la résistance de nos monocouches dans ces milieux.

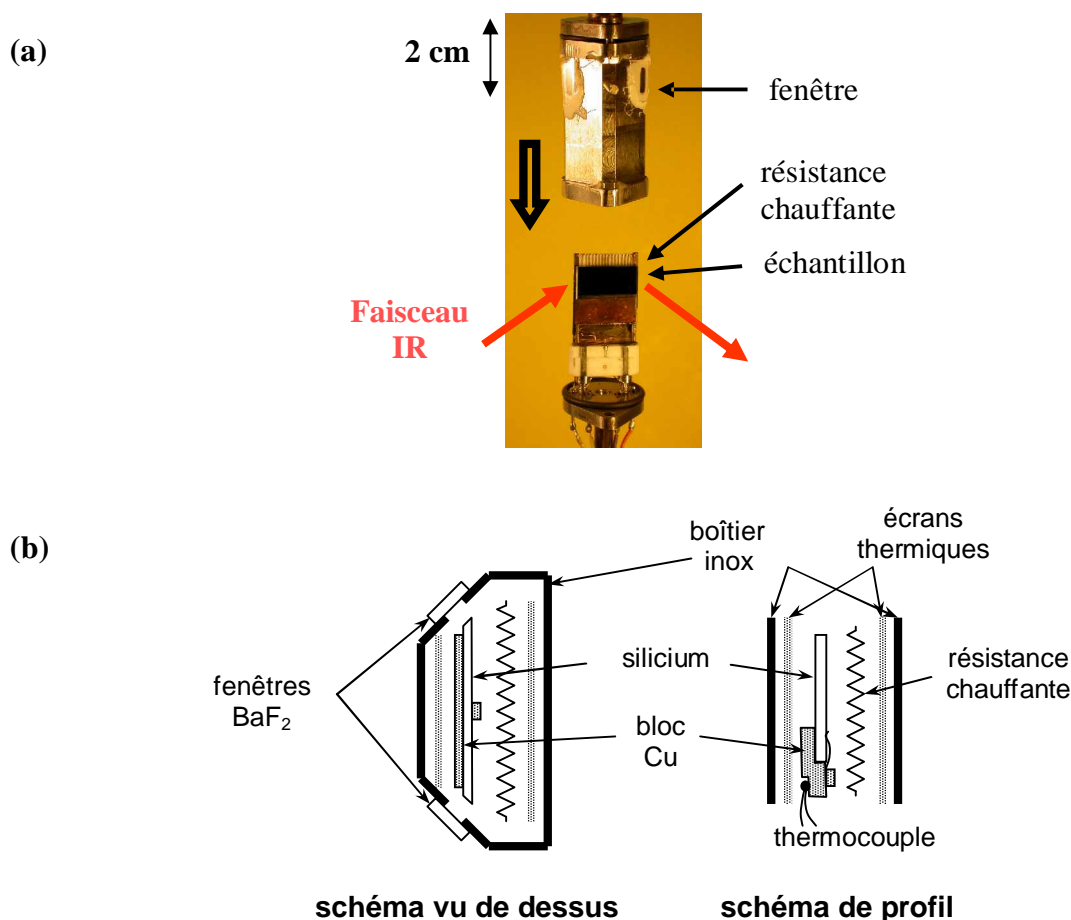


Figure 58 : (a) Photo de la cellule construite au laboratoire afin d'étudier la stabilité thermique des monocouches greffées sur silicium. (b) Schémas de l'intérieur de la cellule.

Le silicium est un matériau essentiellement transparent pour l'infrarouge dans le domaine spectral qui nous intéresse : 700 à 4000 cm^{-1} . Une faible absorption du réseau apparaît toutefois au-dessous de 1450 cm^{-1} . Lorsque l'on chauffe l'échantillon, on s'aperçoit que cette absorption évolue avec la température. D'autre part, l'émission thermique du silicium et de son environnement dégrade les performances du détecteur et le sature au-delà de 100°C. C'est pourquoi tous les spectres sont enregistrés à la même température, température inférieure à 100°C. Nous avons choisi de la fixer à 40°C. Pour cela, après avoir chauffé l'échantillon, nous abaissons la température de celui-ci à 40°C avant l'enregistrement du spectre. Le schéma de la figure 59 explique comment les spectres ont été enregistrés. Le premier spectre correspond au spectre de la surface fraîchement modifiée; il est enregistré à 40 °C. Celui-ci sert de référence à tous les autres spectres. L'échantillon est ensuite chauffé à 100 °C pendant 15 minutes et la température est abaissée à 40 °C pour enregistrer le spectre. La même procédure est utilisée pour toutes les températures de chauffage de l'échantillon.

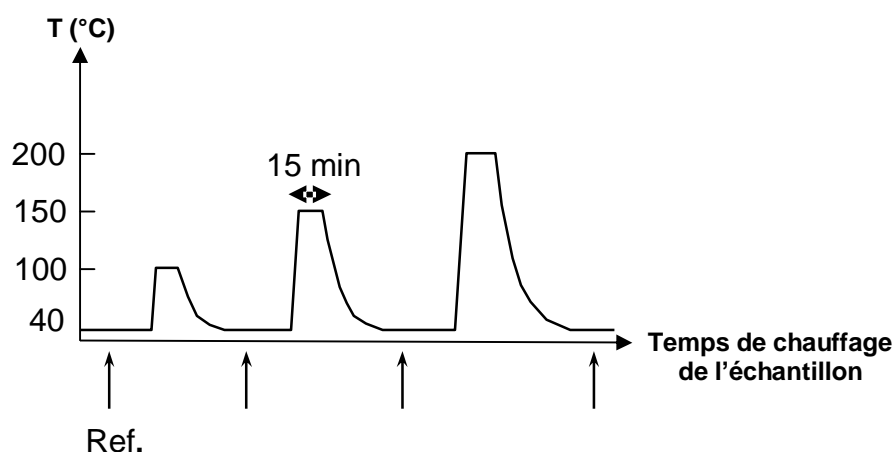


Figure 59 : Principe de chauffage et d'enregistrement des spectres.

Dans le cas de l'étude de la stabilité thermique des surfaces modifiées, la référence n'est pas la surface hydrogénée. En effet, il est préférable de garder rigoureusement le même positionnement de l'échantillon entre le spectre de référence et le spectre de la surface ayant subi un chauffage, afin d'éviter l'apparition de pics due à des changements minimes de l'absorption du réseau du silicium. C'est pourquoi nous considérons comme référence le spectre de la surface fraîchement modifiée enregistré dans la cellule à 40°C.

Les échantillons sont placés sous différentes conditions : à pression atmosphérique, sous atmosphère réductrice (noxe) ou sous atmosphère oxydante (air), ou sous un vide partiel (10-100 mTorr), avec arrivée d'un flux de noxe, d'air ou d'azote.

2- Résultats

Dans cette partie seront exposés les principaux résultats obtenus concernant la stabilité thermique des couches alkyles et des couches acides. Plusieurs points vont être abordés. Dans le cas de l'étude de la stabilité thermique des surfaces alkyles, nous avons fait varier de nombreux paramètres, notamment la méthode de greffage, la longueur de la chaîne carbonée et l'atmosphère présente dans la cellule. Nous nous sommes ensuite intéressés à la stabilité des couches fonctionnalisées par des groupements acides.

2- 1- Méthode de dépouillement des spectres infrarouges

Comme nous l'avons précisé auparavant, nous considérons comme référence le spectre de la surface fraîchement modifiée, enregistré à 40°C. Pour déterminer la stabilité thermique de l'échantillon, nous déterminons la variation d'absorbance entre la température à laquelle l'échantillon a été chauffé et la température initiale, qui est ici de 40°C.

La variation d'absorbance est définie par :

$$\Delta A = \frac{1}{N} \ln \frac{I_0}{I}$$

où N est le nombre de réflexions internes dans l'échantillon de silicium, I_0 correspond au spectre de la surface fraîchement modifiée et I correspond au spectre de la même surface après chauffage à une température donnée.

A une certaine température, la monocouche commence à se décomposer. La perte de molécules est mise en évidence par la présence de pics négatifs sur le spectre infrarouge. Pour

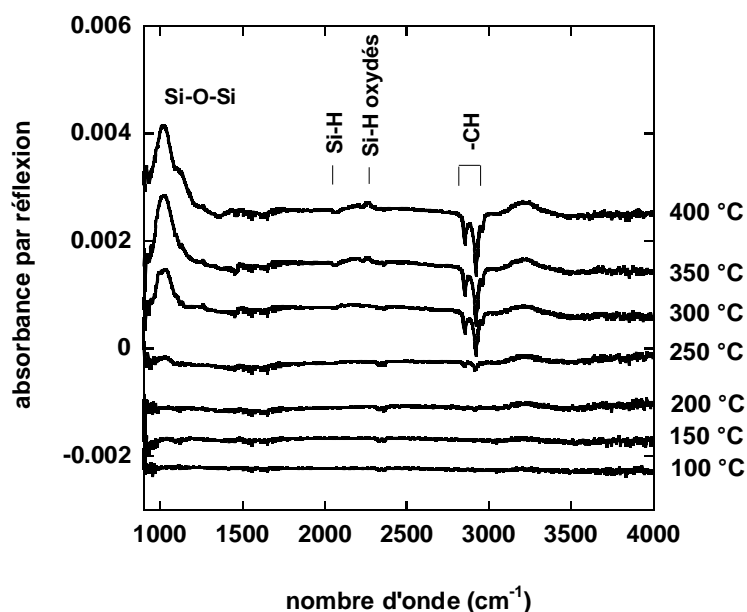
quantifier cette perte de matière, nous avons calculé les intensités des pics négatifs pour chaque température. Pour obtenir les valeurs de ces variations d'absorbance de façon très rigoureuse, nous avons pris en compte les intégrales des pics et non les amplitudes. Pour les chaînes décyles, nous avons ajusté le massif $-CH$ à l'aide de cinq pics (deux pics relatifs aux vibrations symétrique et antisymétrique des groupements $-CH_2$, deux pics relatifs aux vibrations symétrique et antisymétrique des groupements $-CH_3$ et une résonance de Fermi à 2900 cm^{-1}). Dans le cas des surfaces 100% acide, le pic $C=O$ à 1710 cm^{-1} est ajusté à l'aide d'une lorentzienne et le massif des $-CH$ est ajusté à l'aide de trois pics (deux pics correspondant aux CH_2 et une résonance de Fermi). Pour les mêmes raisons que citées précédemment, nous quantifions l'évolution des groupements CH à l'aide de l'aire du pic associé à la vibration symétrique du groupement méthylène. Le logiciel OPUS nous permet d'ajuster au mieux la courbe expérimentale.

2- 2- Stabilité thermique des couches alkyles

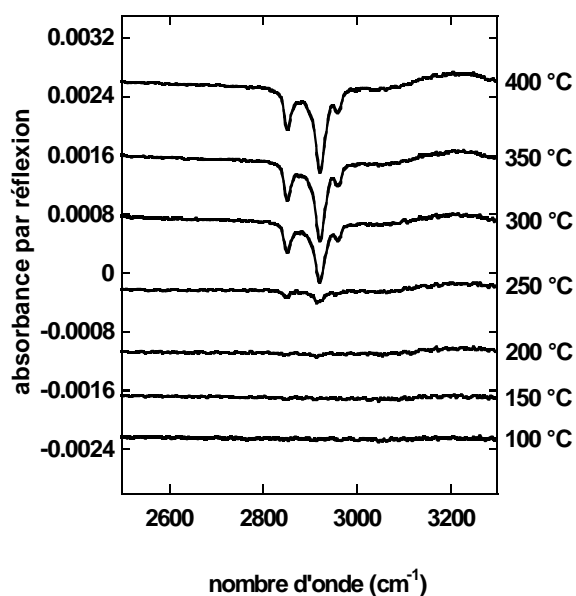
2- 2- 1- En fonction de la méthode de greffage

Nous avons vu au chapitre précédent que la méthode de greffage des surfaces a une influence sur la compacité des couches. Nous avons donc réalisé une étude sur la stabilité thermique des couches en fonction de la méthode de greffage. Nous avons choisi d'étudier la stabilité thermique de surfaces décyles préparées par voie photochimique, thermique et catalytique. La figure 60 représente les spectres obtenus après chauffage, à différentes températures, d'une monocouche décyle greffée par voie catalytique. L'échantillon est chauffé de 100°C à 400°C , en augmentant la température de 50°C en 50°C . Tous les spectres sont enregistrés à 40°C . Nous travaillons sous pression réduite (10 mTorr), sous flux de noxal. Pour tous ces spectres, la référence est le spectre de la surface fraîchement modifiée. Cette référence a été enregistrée à $T = 40^\circ\text{C}$ et à $P = 10\text{ mTorr}$.

(a)



(b)



(c)

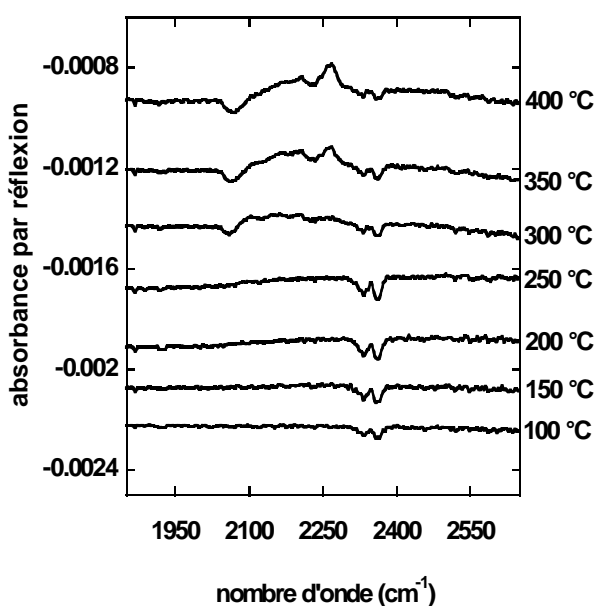


Figure 60 : (a) Spectres infrarouges, en géométrie ATR, en polarisation p , d'une surface décyle préparée par voie catalytique chauffée pendant 15 minutes à différentes températures. La référence de ces spectres est le spectre de la surface décyle enregistré à 40°C. (b) agrandissement du graphe (a) dans la région des $-CH$. (c) Région des $Si-H$.

Pour mieux visualiser l'effet du chauffage sur la monocouche entre deux températures, nous avons également tracé les spectres en considérant comme référence non plus le spectre

enregistré à $T = 40^\circ\text{C}$ mais celui correspondant à la température précédente ("mode différentiel"). Ceci est illustré sur la figure 61.

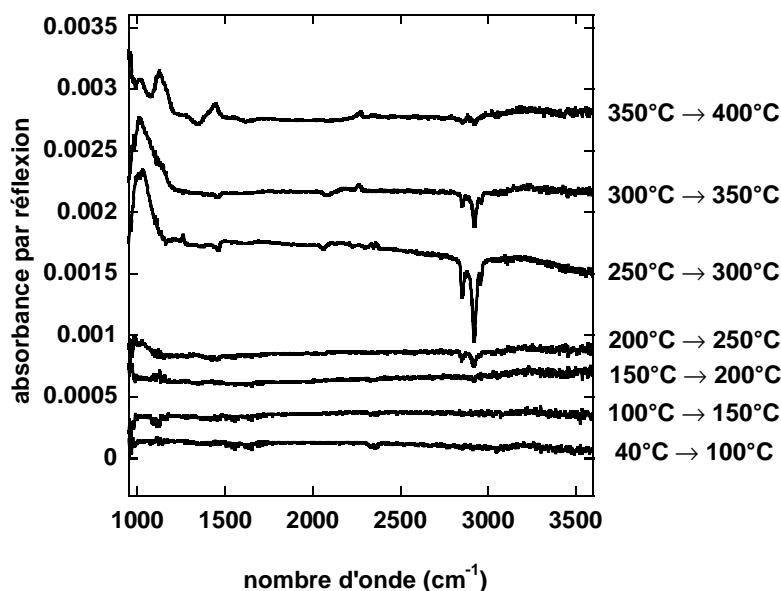


Figure 61 : Spectres infrarouges, en polarisation p , d'une surface décyle préparée par voie catalytique. Les pics à 1120 cm^{-1} et 1445 cm^{-1} (clairement visibles de 350°C à 400°C) sont attribués au réseau du silicium.

Les figures 60 et 61 montrent que les spectres sont inchangés jusqu'à 200°C . La monocouche organique est donc stable à cette température. Au-delà de cette température, les vibrations C-H diminuent en intensité, indiquant que la monocouche commence à se dégrader. En même temps que l'on perd les groupements CH_2 et CH_3 , la surface s'oxyde. En effet, un pic apparaît à 1050 cm^{-1} , correspondant aux liaisons Si-O-Si. La figure 60b montre que l'on perd peu de molécules entre 200°C et 250°C . La variation d'absorbance la plus importante a lieu entre 250°C et 300°C . Ceci est clairement visible sur le graphe de la figure 61. Sur la figure 59c, on voit un pic disparaître vers 2080 cm^{-1} et un pic apparaître vers 2250 cm^{-1} . Le pic positif correspond à des liaisons Si-H oxydées (liaisons arrières Si-Si oxydées). Le pic négatif correspond à la perte partielle de liaisons silicium-hydrogène initialement présentes sur la surface, soit par désorption de l'hydrogène, soit par réarrangement de la liaison silicium-hydrogène (perte des Si-H à 2080 cm^{-1} et apparition des Si-H avec oxydation des liaisons arrières).^{91, 92} La figure 62 représente les différents stades d'oxydation des liaisons arrières silicium – silicium. On peut penser soit que l'oxydation s'effectue sur les liaisons

arrières plutôt que sur les Si-H, soit que les liaisons Si-OH formées initialement ne sont pas stables et se réarrangent pour former des liaisons Si-H avec des liaisons arrières Si-Si oxydées.

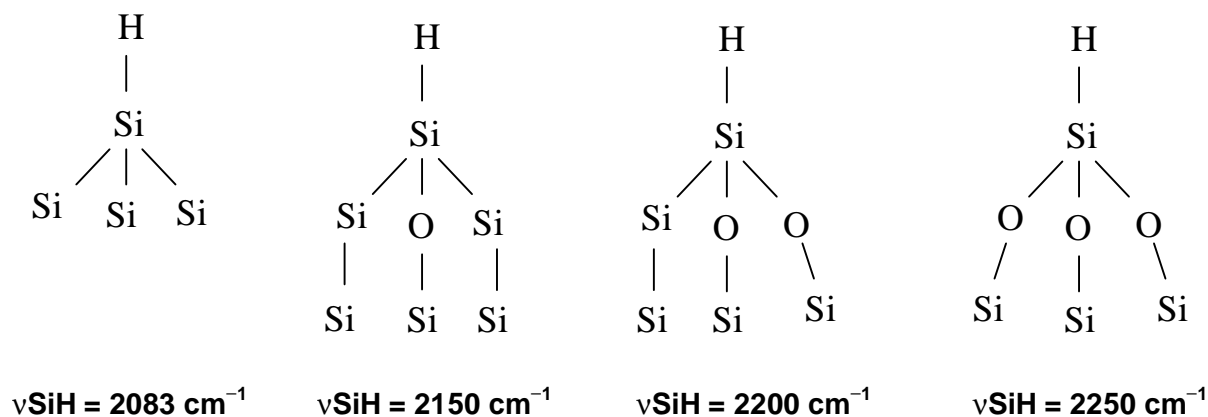


Figure 62 : Différents stades d'oxydation des liaisons arrières silicium – silicium.

L'attribution de ces pics a été vérifiée en étudiant la stabilité thermique d'une surface de silicium hydrogénée. La figure 63 montre les spectres infrarouges de la surface de silicium hydrogénée, à différentes températures. De même que précédemment, la référence de ces spectres est le spectre de la surface hydrogénée fraîchement préparée. Le spectre de référence est enregistré à $T = 40^\circ\text{C}$ et à $P = 10 \text{ mTorr}$, sous un flux de noxal.

Ces graphes montrent clairement la présence d'un pic négatif vers 2080 cm^{-1} et de deux pics positifs, à 2200 cm^{-1} et 2250 cm^{-1} , ces pics positifs apparaissant vers 300°C .

Les spectres infrarouges de la couche décyle ont ensuite été analysés quantitativement. Le tableau 15 rassemble les pertes d'absorbance pour des surfaces décyles préparées selon différentes voies de greffage. La figure 64 montre un exemple d'ajustement réalisé pour un des spectres ci-dessus.

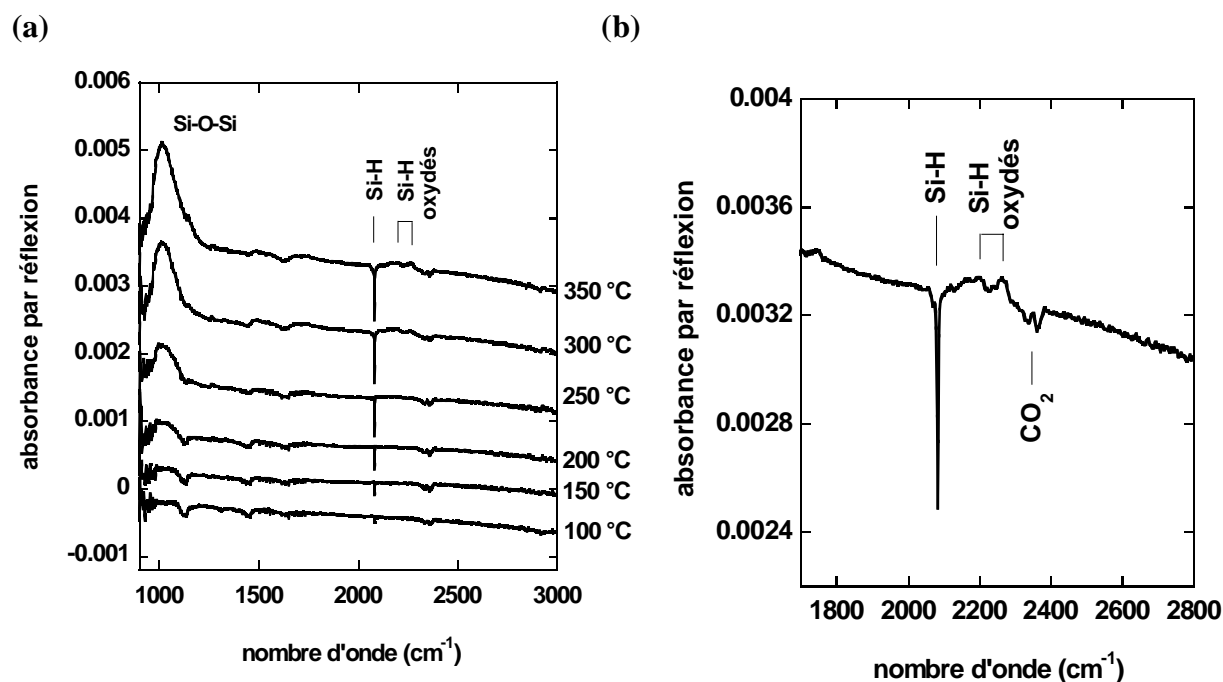


Figure 63 : (a) Spectres infrarouges, en géométrie ATR, à différentes températures, d'une surface de silicium hydrogénée, en polarisation p. Référence = spectre de la surface hydrogénée, à $T = 40^{\circ}\text{C}$. Les pics négatifs à 1120 cm^{-1} , 1303 cm^{-1} et 1445 cm^{-1} (clairement visibles à 100°C et 150°C) correspondent au réseau du silicium. (b) Agrandissement du spectre à 350°C , dans la région des Si-H.

	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C
C_{10} photochimique	0,00	0,00	$-0,64.10^{-3}$	$-4,53.10^{-3}$	$-9,62.10^{-3}$	$-13,39.10^{-3}$
C_{10} catalytique	0,00	0,00	0,00	$-2,32.10^{-3}$	$-8,60.10^{-3}$	$-10,80.10^{-3}$
C_{10} thermique	0,00	0,00	$-0,46.10^{-3}$	$-3,16.10^{-3}$	$-10,21.10^{-3}$	$-12,52.10^{-3}$

Tableau 15 : Variations de l'absorbance intégrée de la bande $\nu_s\text{CH}_2$, par réflexion, pour chaque température, pour des surfaces décyles préparées par voie thermique, catalytique ou photochimique.

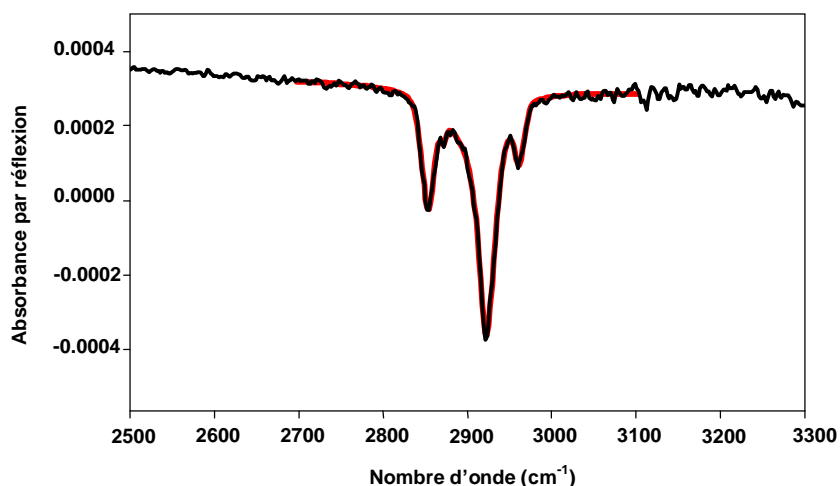


Figure 64 : Ajustement, dans la région des $-CH$, du spectre d'une surface décyle préparée par voie catalytique et chauffée à $350^{\circ}C$. En noir : courbe expérimentale ; en rouge : ajustement à l'aide de cinq pics.

A partir des résultats du tableau 15, nous avons tracé un graphe (figure 65) représentant les variations d'absorbance en fonction de la température à laquelle l'échantillon a été chauffé, pour des surfaces décyles préparées par voie thermique, catalytique ou photochimique.

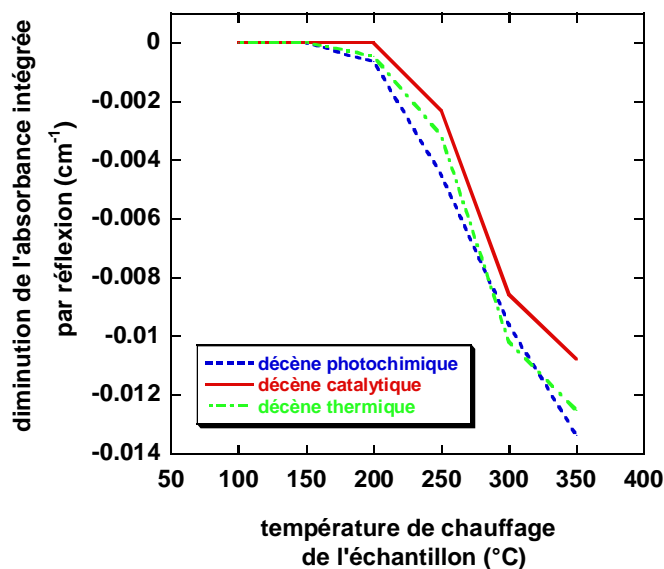


Figure 65 : Variations de l'absorbance intégrée du pic ν_sCH_2 , par réflexion, en fonction de la température de chauffage de l'échantillon, dans le cas de couches décyles préparées par voie thermique, catalytique ou photochimique.

D'après ce graphe, nous constatons une légère différence de stabilité thermique des couches en fonction de la méthode de greffage. A une température donnée, la diminution d'absorbance est moins importante dans le cas du greffage catalytique que dans le cas du greffage thermique ou photochimique. A 350°C, nous avons perdu beaucoup moins de matière dans le cas du greffage catalytique. De plus, dans le cas du greffage par voie thermique ou photochimique, la monocouche commence à se décomposer dès 200°C, alors qu'elle ne commence à se décomposer qu'à 250°C dans le cas du greffage catalytique.

L'analyse des spectres infrarouges des surfaces alkyles nous a permis de conclure au chapitre 3 que les couches préparées par voie thermique sont beaucoup plus compactes que celles préparées par voie catalytique ou par voie photochimique. Le graphe de la figure 66 représente la fraction de molécules perdues en fonction de la température. Pour tracer ce graphe, nous avons normalisé la diminution de l'absorbance du pic à 2850 cm^{-1} à chaque température par rapport au nombre de molécules initialement présentes sur la surface décyle. Pour cela, nous supposons que le nombre de molécules présentes initialement sur la surface correspond à la perte de molécules à 350°C. Nous considérons alors que toutes les molécules sont désorbées à 350°C.

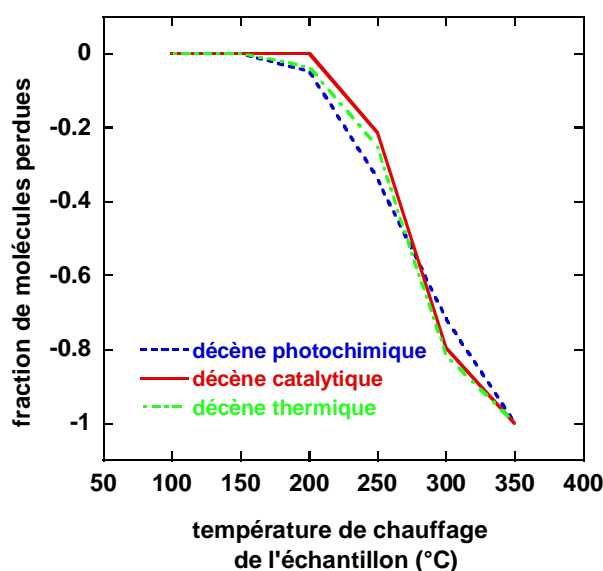


Figure 66 : Stabilité thermique des couches décyles préparées selon différentes méthodes de greffage en fonction de la température, en tenant compte de la compacité des couches.

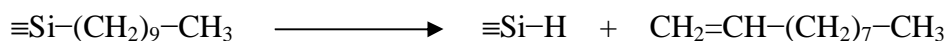
Lorsque l'on tient compte de la densité superficielle en chaînes greffées pour chacune des surfaces préparées, on s'aperçoit que les surfaces préparées par voie catalytique, par voie thermique ou par voie photochimique se comportent thermiquement de la même façon. La compacité des couches ne semble donc pas avoir d'influence significative sur la stabilité thermique des surfaces.

Par ailleurs, toutes les études de stabilité thermique des surfaces décyles effectuées sous noxal montrent que les surfaces s'oxydent au fur et à mesure du chauffage de l'échantillon. Le système $H_2/O_2/H_2O$ étant hors équilibre à ces températures modérées, la présence d'hydrogène est impuissante à prévenir l'oxydation : les quelques traces d'eau et d'oxygène présentes dans la cellule ou dans les gaz injectés suffisent à oxyder la surface. A $350^\circ C$, la quantité d'oxyde présente à l'interface est approximativement de 2-3 monocouches.

2- 2- 2- Mécanisme de décomposition des couches alkyles

A partir de ces résultats, nous avons essayé d'expliquer la décomposition de la monocouche. Deux mécanismes sont alors envisageables. Les monocouches organiques se décomposent soit par rupture de la liaison silicium-carbone (88 kcal/mol),¹ soit par rupture de la liaison carbone-carbone (83 kcal/mol).⁹³

L'analyse des spectres des couches alkyles ayant subi un chauffage montre que le rapport d'intensité des différents pics ne change pas. Seule l'intensité globale change. Par ailleurs, le pic d'oxyde croît en même temps que l'on perd des groupements CH_2 et CH_3 . Ceci serait donc une indication que les chaînes moléculaires ne se cassent pas mais que l'on casse la liaison Si-C. Si on avait une cassure au milieu de la chaîne, on aurait soit des doubles liaisons qui viendraient se former par déshydrogénation, soit des CH_3 qui apparaîtraient en plus grand nombre. Or ici on ne voit pas le rapport CH_3/CH_2 augmenter. Il semblerait donc qu'à partir de $250^\circ C$, la liaison Si-C se casse et le silicium s'oxyde. Les chaînes alkyles sont désorbées dans leur ensemble. On peut alors penser que la décomposition des couches alkyles a lieu selon une β -élimination, comme suggéré par Maboudian,⁹⁰ c'est-à-dire que l'on formerait des liaisons Si-H et des alcènes (réaction inverse de l'hydrosilylation).



Cette réaction est envisageable dans la mesure où l'enthalpie de cette réaction est assez faible ($\Delta H^0 \approx 20\text{-}30 \text{ kcal/mol}$).

Dans nos conditions expérimentales, les alcènes reformés désorbent. Les liaisons Si-Si arrières portant les liaisons hydrogènes s'oxydent rapidement d'où le déplacement du pic des Si-H vers 2250 cm^{-1} .

2- 2- 3- En fonction de l'atmosphère présente dans la cellule

Afin de compléter les résultats obtenus concernant la stabilité thermique des couches en fonction de la méthode de greffage, nous avons ensuite étudié quantitativement l'influence de l'atmosphère présente dans la cellule sur la stabilité thermique de nos monocouches. L'étude a été réalisée pour des chaînes décyles greffées photochimiquement. Nous avons comparé la stabilité thermique de ces couches sous atmosphère oxydante (air) et sous atmosphère réductrice (noxa).

Dans le tableau 16 sont rassemblées les variations d'absorbance en fonction de la température, selon l'atmosphère présente dans la cellule infrarouge, pour différentes surfaces décyles préparées par voie photochimique. A partir de ces résultats, nous avons tracé un graphe (figure 67) représentant la perte d'intensité du pic caractéristique de la vibration symétrique du groupement méthylène en fonction de la température.

	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C
sous air	0,00	$-0,31.10^{-3}$	$-1,87.10^{-3}$	$-3,99.10^{-3}$	$-13,17.10^{-3}$	$-16,41.10^{-3}$
sous noxa	0,00	0,00	$-0,64.10^{-3}$	$-4,53.10^{-3}$	$-9,62.10^{-3}$	$-13,39.10^{-3}$

Tableau 16 : Stabilité thermique des surfaces décyles préparées photochimiquement en fonction du gaz injecté dans la cellule infrarouge. Variations d'absorbance intégrée du pic $\nu_s\text{CH}_2$ en fonction de la température.

Les courbes de la figure 67 montrent que l'on commence à perdre des groupements -CH à partir de 150°C dans le cas où la cellule est sous air. Dans les deux cas, à 350°C, toute la monocouche s'est décomposée. Pour chaque température de chauffage, on perd plus de

matière lorsque la cellule est sous air que lorsqu'elle est sous noxal. A 350°C, dans le cas de la surface chauffée sous air, la perte d'absorbance est plus élevée que l'absorbance généralement calculée pour une couche décyle préparée par voie photochimique. Ceci suggérerait alors que des contaminations dues à l'air sont adsorbées sur la surface et disparaissent lorsque l'on chauffe l'échantillon.

A ce détail près, la stabilité thermique des monocouches est sensiblement la même quelle que soit l'atmosphère présente dans la cellule. La différence observée entre les deux courbes s'explique par le fait que des contaminations se sont adsorbées sur la surface lorsque la cellule a été placée sous air : les monocouches ne se détruiraient pas plus rapidement sous air que sous noxal. On remarque cependant une différence d'intensité du pic à 1050 cm^{-1} , relatif aux liaisons Si-O-Si. La surface chauffée dans la cellule sous air semble plus oxydée que celle chauffée sous noxal.

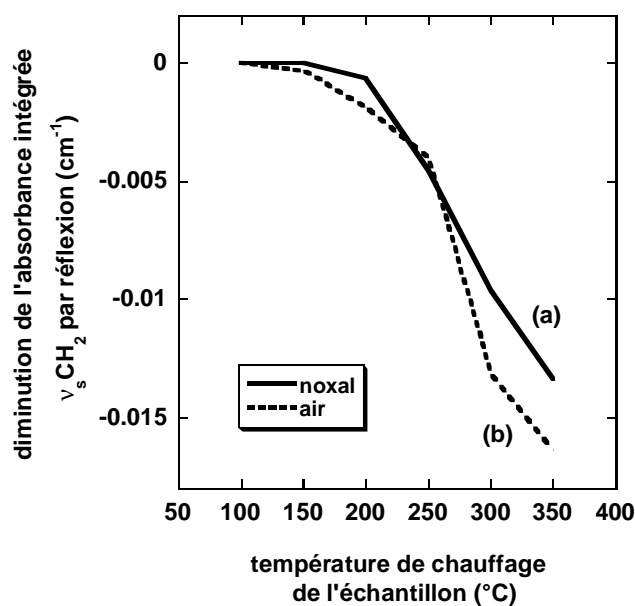


Figure 67 : Stabilité thermique des monocouches décyles greffées par voie photochimique, en fonction de l'atmosphère présente dans la cellule.

Par la suite, toutes les études de stabilité thermique des couches alkyles ont été réalisées sous noxal.

2- 2- 4- En fonction de la longueur de chaîne

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de la longueur de la chaîne sur la stabilité thermique des couches. Pour cela, nous avons préparé des surfaces éthyles, hexyles, décyles et octadécyles. Les surfaces C₆, C₁₀ et C₁₈ ont été préparées par une même méthode de greffage. Nous avons choisi la voie catalytique. La surface C₂ a été préparée par voie électrochimique.⁹⁴

Les figures 68, 69 et 70 représentent les spectres infrarouges obtenus après chauffage des échantillons respectivement dans le cas d'une surface octadécyle préparée par voie catalytique, d'une surface hexyle préparée par voie catalytique et d'une surface éthyle préparée par voie électrochimique. La stabilité thermique de la surface décyle préparée par voie catalytique est illustrée sur la figure 60. Pour ces quatre échantillons, la référence est le spectre de la surface modifiée fraîchement préparée, enregistré à T = 40°C. Dans tous ces cas, nous avons placé la cellule sous un vide partiel (P = 10 mTorr), sous un flux de noxal.

Dans le tableau 17 sont rassemblées les pertes d'intensité du massif des CH en fonction de la température, pour des surfaces ayant des longueurs de chaînes différentes. Il est difficile d'ajuster très rigoureusement la bande $\nu_s\text{CH}_2$ dans le cas de la surface éthyle. Pour cette raison, nous avons intégré l'ensemble du massif des CH pour les quatre cas. Ceci est possible dans la mesure où nous avons montré précédemment que les chaînes se décomposent dans leur ensemble et donc que le rapport d'intensité CH₃/CH₂ ne varie pas.

	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C
C ₁₈ catalytique	0,00	0,00	-0,015	-0,120	-0,719	-0,889
C ₁₀ catalytique	0,00	0,00	-0,033	-0,128	-0,710	-0,922
C ₆ catalytique	0,00	0,00	0,004	-0,069	-0,620	-0,920
C ₂ électrochimique	0,00	-0,017	0,008	-0,114	-0,404	-0,957

Tableau 17 : Décroissance du massif des CH (absorbance intégrée sur tout le massif) en fonction de la température, normalisée par rapport à la décroissance du massif des CH à 400°C. Cas de surfaces éthyles, hexyles, décyles et octadécyles.

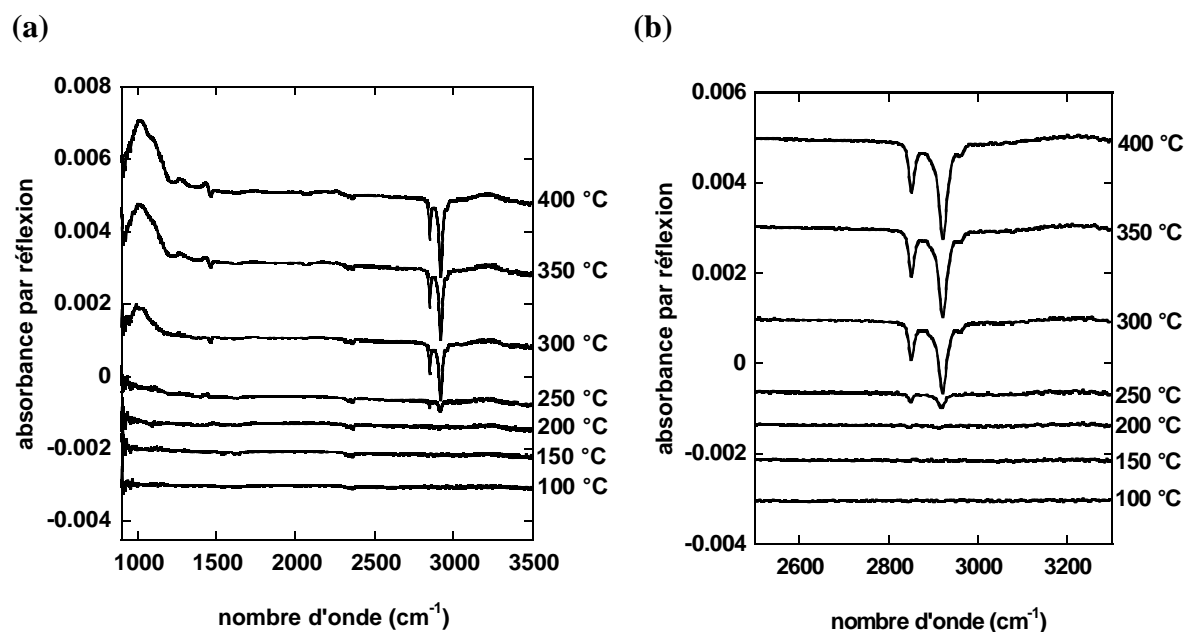


Figure 68 : Spectres infrarouges, en géométrie ATR, en polarisation p, d'une surface octadécyle préparée par voie catalytique, chauffée à différentes températures.

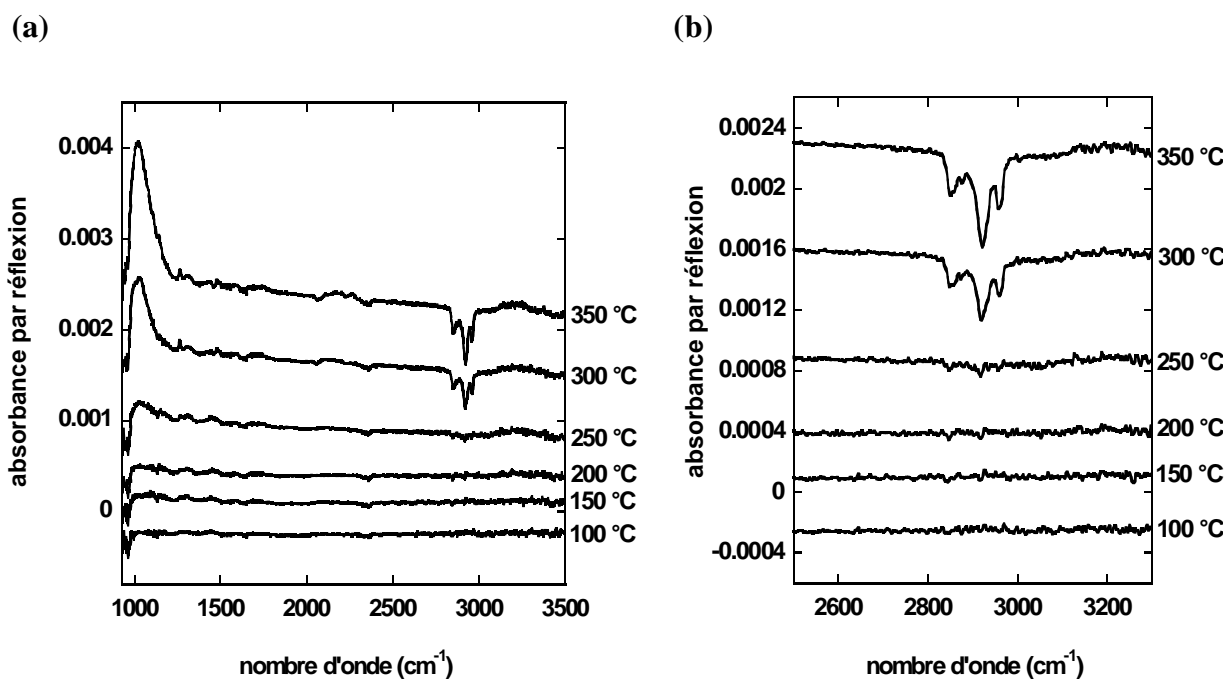


Figure 69 : Spectres infrarouges, en géométrie ATR, en polarisation p, d'une surface hexyle préparée par voie catalytique, chauffée à différentes températures.

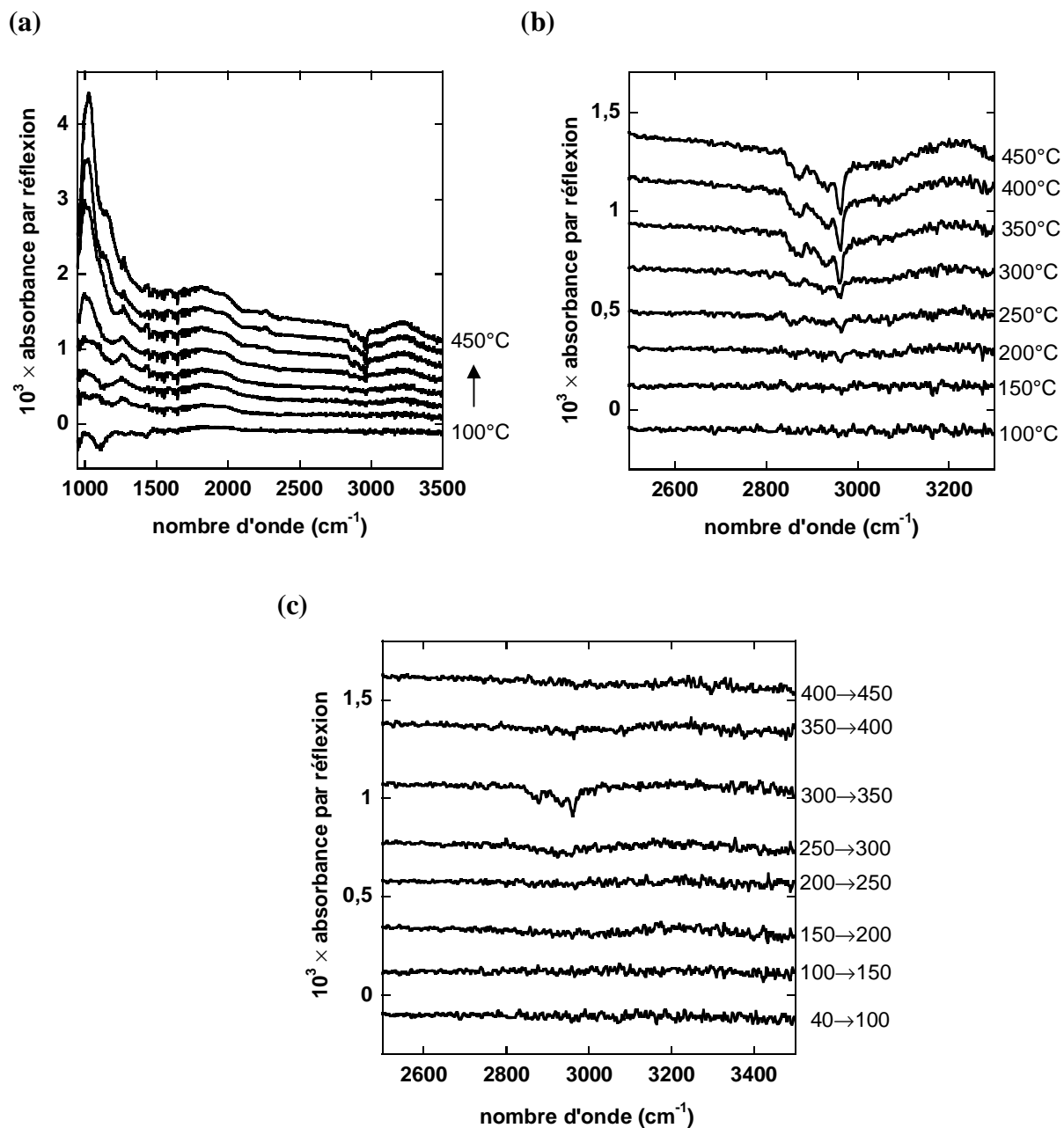


Figure 70 : Spectres infrarouges, en géométrie ATR, en polarisation p , d'une surface éthyle préparée par voie électrochimique, chauffée à différentes températures. Les pics à 1115 cm^{-1} et 1440 cm^{-1} (clairement visibles sur le premier spectre du graphe (a)) sont attribués à l'absorption du silicium. (a), (b) : référence = spectre de la surface fraîchement modifiée enregistré à 40°C. (c) : référence = spectre de la surface enregistré à la température précédente (mode différentiel).

A partir des résultats du tableau ci-dessus (tableau 17), nous avons tracé un graphe (figure 71) représentant la diminution d'intensité du massif des CH en fonction de la température de chauffage de l'échantillon pour des surfaces éthyles, hexyles, décyles et octadécyles.

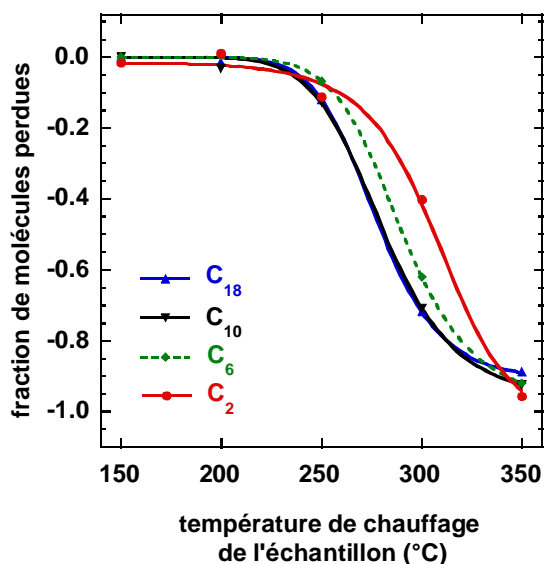


Figure 71 : Fraction de molécules perdues en fonction de la température de chauffage de l'échantillon pour des surfaces alkyles ayant des longueurs de chaînes différentes.

Ce graphe nous montre que les couches C₁₈ et C₁₀ se comportent thermiquement de la même façon. La surface C₆ est légèrement plus stable mais la différence de stabilité n'est pas significative. La surface C₂ est encore plus stable que la surface C₆. La température caractéristique de décomposition est 25°C plus élevée dans le cas de la surface éthyle.

Ceci est clairement visible si l'on compare les graphes 61 et 70c, correspondant respectivement aux spectres d'une surface C₁₀ et d'une surface C₂ en mode différentiel. Sur le graphe 61, on voit que la majorité des groupements partent entre 250°C et 350°C. Le graphe 70c montre que la couche éthyle se décompose majoritairement entre 300°C et 350°C.

Avant de conclure quant à un effet de la longueur de la chaîne, nous avons étudié la stabilité thermique d'une surface décyle préparée par voie électrochimique. La stabilité de cette couche est comparable à celle des couches décyles préparées par voie catalytique. Nous pouvons donc en conclure que la longueur de la chaîne a une influence sur la stabilité

thermique des surfaces : dans le cas de chaînes très courtes, plus les chaînes greffées sont courtes, plus la surface est stable thermiquement.

Il nous a ensuite semblé intéressant d'étudier la stabilité thermique d'une surface méthyle Si-CH_3 . En effet, pour cette surface, le mécanisme de décomposition proposé précédemment dans le cas des chaînes alkyles (β -élimination) ne convient plus. On s'attend alors à un accroissement notable de la température de décomposition.

Dans le cas d'une surface méthyle préparée sur du silicium cristallin, il est difficile de distinguer la couche greffée des contaminations, ceci en raison de la faible section efficace infrarouge des liaisons CH de la surface Si-CH_3 . Nous avons donc changé de substrat : la couche méthyle a été greffée sur du silicium poreux, ceci afin d'augmenter la surface spécifique.

La surface poreuse hydrogénée est préparée par anodisation électrochimique de silicium cristallin, de type p et d'orientation (111), dans une solution à base d'acide fluorhydrique et d'éthanol ($\text{HF/H}_2\text{O/EtOH} = 50/20/30$ en volume). Une densité de courant de 20 mA/cm^2 est appliquée pendant 1 min. La surface est ensuite rincée à l'éthanol puis à l'eau ultrapure.

La figure 72 représente les spectres de la surface méthyle enregistrés, en transmission, après recuits à différentes températures. La surface a été préparée par voie électrochimique. La référence de ces spectres est le spectre de la surface de silicium poreux hydrogéné.

Sur la figure 72a, les deux pics à 2898 cm^{-1} et 2961 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique des méthyles. Les bandes à 770 cm^{-1} et 830 cm^{-1} (figure 72b) sont attribuées aux modes $\nu\text{Si-C}$ et ρCH_3 . Sur ces deux figures, on voit que les spectres sont inchangés jusqu'à 400°C . La surface méthyle est donc stable jusqu'à 400°C .

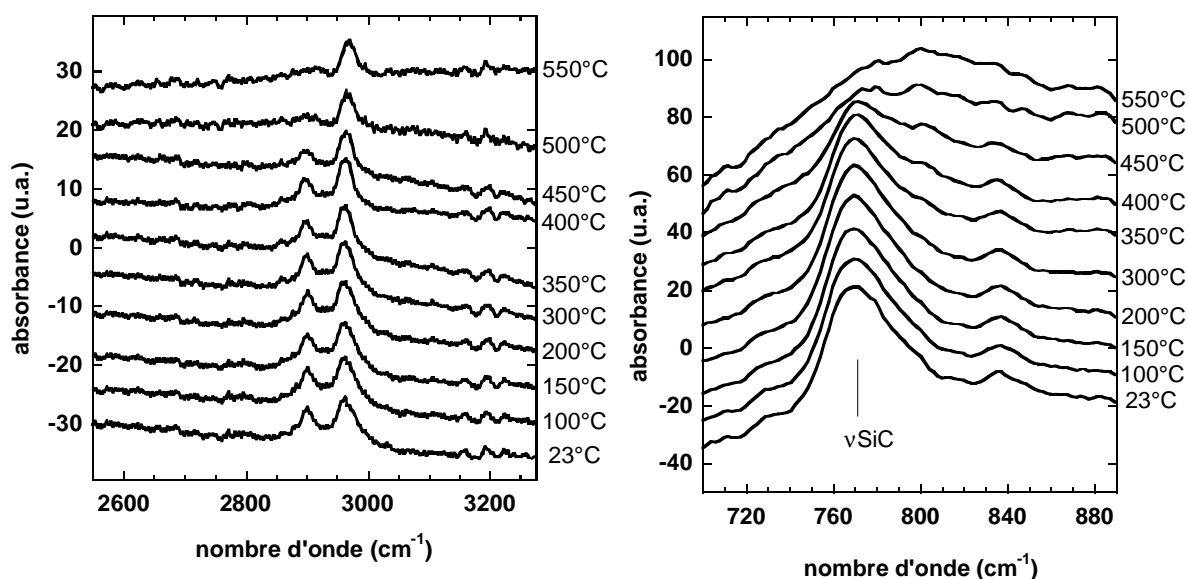


Figure 72 : Spectres infrarouges, en transmission, d'une surface méthyle préparée par voie électrochimique, chauffée à différentes températures.

Pour pouvoir conclure quant à la stabilité de cette couche, nous avons étudié la stabilité thermique de couches décyles greffées sur du silicium poreux, préparées par voie thermique et par voie électrochimique. Les résultats correspondent sensiblement à ceux obtenus dans le cas d'une surface décyle greffée sur du silicium cristallin.

La différence de stabilité thermique entre une surface méthyle et une surface décyle est donc attribuée à la couche elle-même et non pas au substrat. La différence de température caractéristique de décomposition entre ces deux couches est supérieure à 100°C.

2- 2- 5- En fonction du temps de chauffage

Nous avons ensuite étudié la stabilité thermique des couches en fonction du temps de chauffage. Pour cela, deux études ont été réalisées.

Dans un premier temps, nous avons comparé la diminution de l'absorbance d'une surface décyle greffée par voie catalytique, chauffée dans les conditions habituelles, à celle d'une surface décyle greffée par voie catalytique chauffée de 40°C à 300°C, sans passer par des températures intermédiaires. Dans le premier cas, la diminution de l'absorbance intégrée est de $8,15 \cdot 10^{-3}$ à 300°C et dans le second cas elle est de $8,49 \cdot 10^{-3}$ à 300°C. Ces valeurs sont très proches : nous pouvons en déduire que le facteur le plus critique dans la décomposition de la

couche est la température de chauffage. Le fait que l'échantillon a subi une durée de chauffage plus longue, à des températures où la monocouche ne se décompose pas très rapidement, n'influence pas sa stabilité.

La deuxième étude de stabilité thermique en fonction du temps de chauffage a été réalisée pour une surface décyle préparée par voie photochimique. Nous avons dans ce cas chauffé l'échantillon à 230°C pendant différents temps de chauffage. Nous avons réalisé plusieurs cycles de 15 min à cette température puis nous avons chauffé l'échantillon à 230°C pendant 1h. Les résultats de l'analyse quantitative des spectres ont été reportés dans le tableau 18.

	15 min	30 min	45 min	60 min	75 min	90 min	150 min
Diminution de l'absorbance intégrée (10^{-3} cm^{-1})	-3,8	-4,8	-5,0	-4,7	-5,6	-6,9	-7,8

Tableau 18 : Stabilité, à 230°C, des surfaces décyles greffées par voie photochimique, en fonction du temps de chauffage.

D'après les résultats du tableau, nous voyons que pour une durée de 2h30 de chauffage, la diminution de l'absorbance intégrée est de $4,0 \cdot 10^{-3}$. Suite à ces observations, nous avons cherché à connaître la vitesse de décomposition de la couche à 230°C. Pour cela, nous avons modélisé la cinétique de décomposition de la monocouche à 230°C. Le graphe de la figure 73 représente la décomposition de la couche à 230°C, en fonction du temps de chauffage. En considérant que la décomposition totale de la monocouche correspond à une perte d'absorbance intégrée de $13,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, valeur obtenue dans le cas d'une surface décyle préparée par voie photochimique, et que la diminution de l'absorbance du premier cycle à 230°C est due à des contaminations, les points expérimentaux sont compatibles avec une cinétique exponentielle (courbe sur le graphe 73), avec un temps caractéristique de 354 min. Nous en déduisons que la monocouche se décompose totalement à 230°C en 354 min, soit presque 6h.

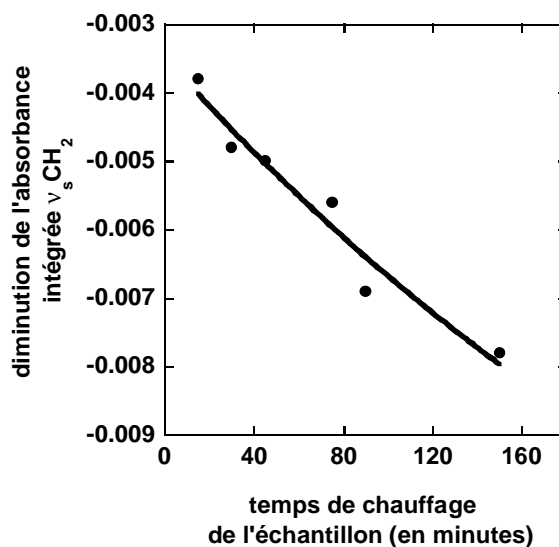


Figure 73 : Stabilité, à 230°C, d'une surface décyle préparée par voie photochimique.

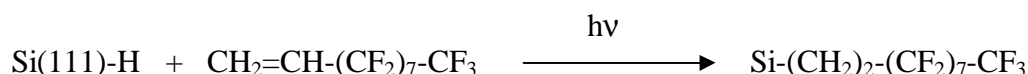
2- 3- Stabilité thermique des couches fluorées

Notre motivation est de comprendre le mécanisme de décomposition des monocouches organiques greffées sur silicium. Pour cela, nous avons étudié la stabilité de couches fluorées dans la mesure où les liaisons C–F sont plus fortes que les liaisons C–H. En effet, l'enthalpie d'une liaison C–H d'une longue chaîne alcane est de 99 kcal/mol et celle d'une liaison C–F est de 115 kcal/mol.¹

2- 3- 1- Préparation de la surface fluorée

Les couches fluorées sont préparées de la même façon que les couches alkyles, par hydrosilylation. La surface de silicium hydrogénée fraîchement préparée est transférée dans un Schlenk contenant la solution fluorée diluée dans l'heptane. Ce mélange a été préalablement dégazé, sous argon. La réaction a lieu par voie catalytique, toute une nuit à 100°C. La surface est ensuite rincée dans CF₃CO₂H puis THF et CH₂Cl₂.

Nous avons choisi de travailler avec l'heptadécafluoro-1-décène pour avoir une longueur de chaîne comparable à celle du 1-décène. La réaction est la suivante :



2- 3- 2- Etude du spectre infrarouge d'une couche fluorée

La figure 74 représente le spectre, en géométrie ATR, de la surface modifiée par le composé fluoré.

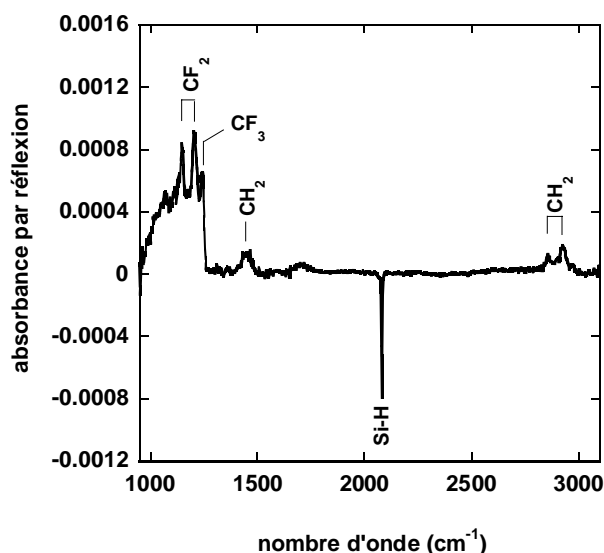


Figure 74 : Spectre infrarouge, en géométrie ATR, en polarisation *p*, d'une surface Si(111) - $(CH_2)_2-(CF_2)_7-CF_3$. La référence de ce spectre est la surface hydrogénée fraîchement préparée.

La fréquence de vibration des groupements méthylènes est assez élevée. Les pics d'absorption sont situés à 2858 cm^{-1} et 2928 cm^{-1} . Ceci peut être dû au fait que les groupements CH_2 liés aux groupements CF_2 vibrent à plus haute fréquence. Les pics à 1205 cm^{-1} et 1149 cm^{-1} sont caractéristiques des groupements CF_2 et celui à 1243 cm^{-1} est caractéristique des groupements CF_3 . La présence de ces pics d'absorption montre que la réaction d'hydrosilylation a bien eu lieu. Cependant, la présence du pic à 1050 cm^{-1} suggère que la surface est partiellement oxydée. Nous avons ensuite évalué quantitativement le nombre de chaînes greffées sur la surface. Nous trouvons un nombre de groupements CH_2 de $7,78 \cdot 10^{14} / \text{cm}^2$ dans le cas de la surface fluorée (2 CH_2 par chaîne) alors qu'il est de $2,77 \cdot 10^{15} / \text{cm}^2$ dans le cas d'une surface décyle greffée par voie photochimique (9 CH_2). En admettant que la section efficace optique de $\nu_s CH_2$ est identique pour les deux types de chaînes, nous pouvons en conclure que la compacité de la couche fluorée est du même ordre de grandeur que celle d'une couche décyle.

2- 3- 3- Stabilité thermique d'une couche fluorée

Nous avons ensuite étudié la stabilité thermique de cette même surface fluorée. La figure 75 illustre les graphes enregistrés à différentes températures. La référence de ces spectres est le spectre de la surface fraîchement modifiée, enregistré à $T = 40^\circ\text{C}$ et à $P = 10$ mTorr, sous flux de noxal. L'échantillon a été chauffé jusqu'à 400°C .

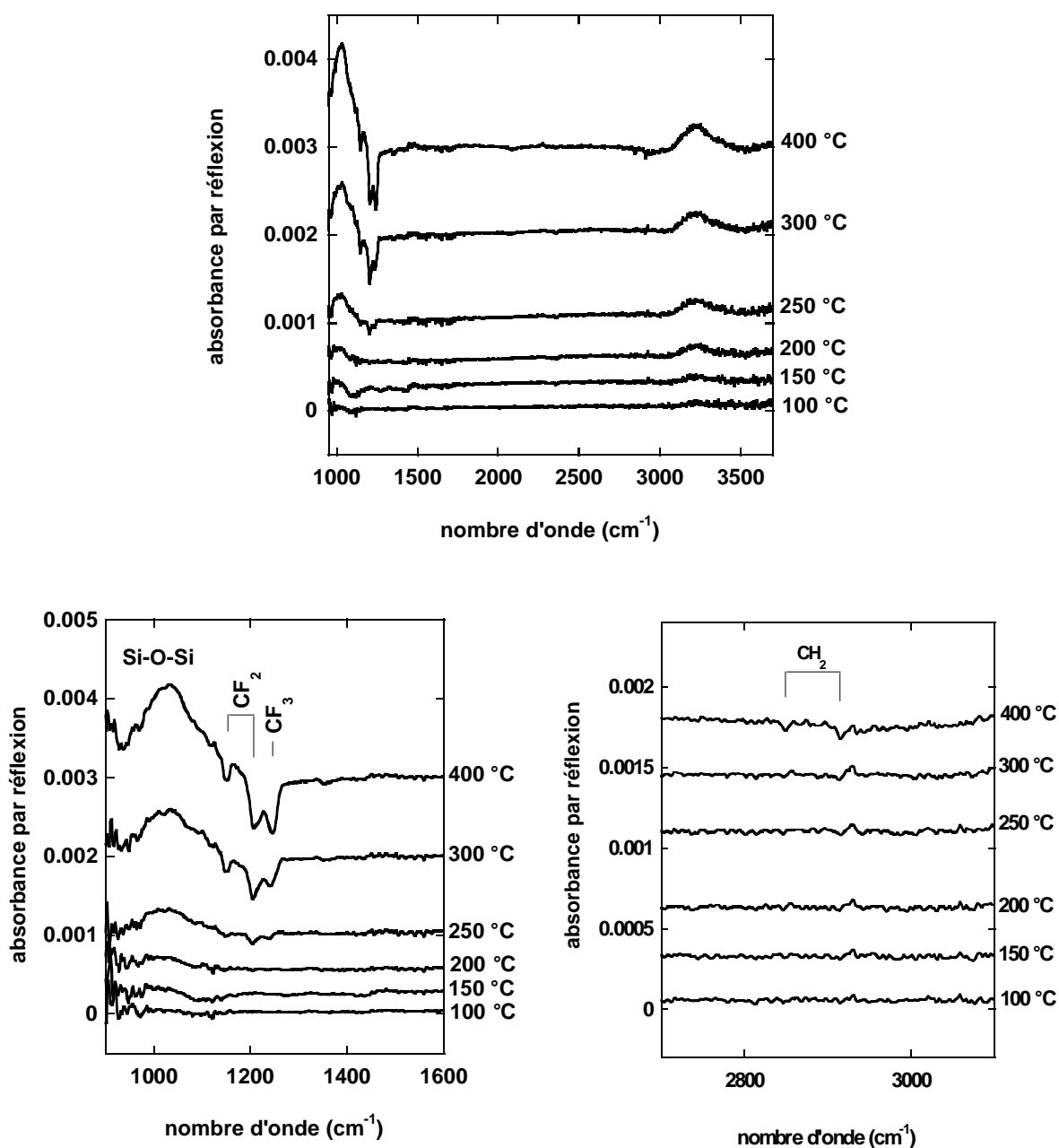


Figure 75 : Stabilité thermique de la couche fluorée. Spectres enregistrés en polarisation *p*, en géométrie ATR. Référence = spectre de la couche fluorée, enregistré à 40°C .

On voit sur ces graphes que l'intensité des pics caractéristiques des groupements CF_2 et CF_3 diminue faiblement à partir de 250°C , ce qui signifie que la monocouche commence à se décomposer. La diminution d'absorbance de ces pics est importante entre 250°C et 300°C . Cependant, l'intensité des pics relatifs aux groupements CH_2 ne diminue qu'à partir de 400°C , de façon très faible. Un pic positif apparaît à 2930 cm^{-1} dès $200\text{-}250^\circ\text{C}$. L'intensité du pic caractéristique des liaisons Si-O-Si croît à partir de 250°C , ce qui suggère que l'interface s'oxyde.

Nous n'avons pas pu déterminer quantitativement l'aire des pics CF_2 et CF_3 . Du fait d'une mauvaise ligne de base et de la présence d'un pic d'oxyde à 1050 cm^{-1} , il est difficile d'estimer la proportion de groupements CF_2 et CF_3 disparus lors du chauffage de l'échantillon. Il semble toutefois qu'une grande majorité de ces groupements a disparu à 400°C .

Il est également très difficile d'ajuster les pics CH_2 du fait de leurs faibles intensités (il n'y a que deux groupements méthylènes par chaînes). L'erreur apportée par l'ajustement est d'autant plus importante que l'intensité des pics est faible. C'est pourquoi nous avons uniquement ajusté les pics du spectre correspondant au chauffage de l'échantillon à 400°C , température à laquelle nous avons perdu le plus de matière. Dans le cas de la surface fraîchement préparée, l'absorbance intégrée du pic $\nu_s\text{CH}_2$ est de $3,5 \cdot 10^{-3}$. A 400°C , l'absorbance intégrée a diminué uniquement de $0,4 \cdot 10^{-3}$. Les groupements CH_2 n'ont donc pratiquement pas été décomposés lors du chauffage de l'échantillon jusqu'à 400°C . Les couches fluorées semblent donc plus stables que les couches alkyles. Il semblerait que les groupements CH_2 ne commencent à disparaître que lorsque les groupements CF_2 ont déjà largement disparu.

Par ailleurs, nous observons une variation dans la position des bandes symétrique et antisymétrique des groupements CH_2 . Pour la surface fraîchement modifiée, ceux-ci se situent respectivement à 2858 cm^{-1} et 2928 cm^{-1} . Pour la surface chauffée à 400°C , les pics négatifs correspondant à la perte des groupements CH_2 des molécules se situent à 2849 cm^{-1} et 2916 cm^{-1} . Ceci est illustré sur la figure 76. Le décalage des pics peut être lié au fait qu'à 400°C les groupements CH_2 ne sont plus entourés de groupements CF_2 puisque ceux-ci ont disparu en grande partie. Les CH_2 que l'on perd vibrent alors à plus basse fréquence.

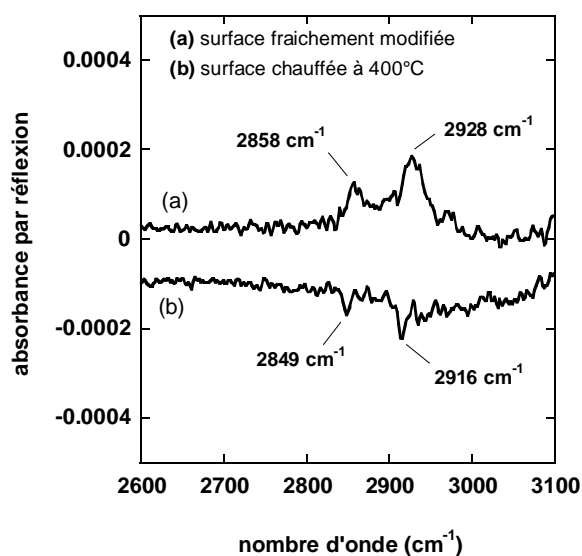
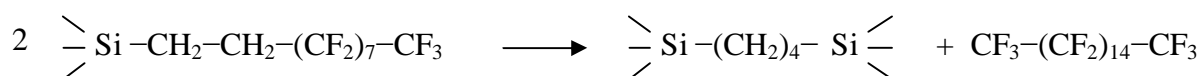


Figure 76 : Comparaison des absorbances entre la surface fraîchement modifiée (référence = surface hydrogénée) et cette même surface chauffée à 400°C (référence = surface fraîchement modifiée).

2- 3- 4- Mécanisme de décomposition des couches fluorées

Le mécanisme de décomposition proposé pour les chaînes alkyles ne peut pas expliquer les résultats de stabilité thermique obtenus avec la surface fluorée. Un décalage de la position des pics symétrique et antisymétrique des groupements méthylènes est observé. De plus, à 400°C, il semblerait qu'une grande majorité des groupements CF₂ et CF₃ ont disparu alors que les deux groupements CH₂ liés au silicium semblent presque intacts à cette même température. Ceci suggère que l'on casse la chaîne carbonée entre les groupements CF₂ et CH₂. Ceci peut être expliqué par une polarisation de la liaison C–C entre les groupements CH₂ et les groupements CF₂, qui rend la liaison plus fragile. Lors de la rupture de cette liaison C–C, les deux groupements CH₂ de la chaîne carbonée restent liés au silicium. Le groupement CH₂ terminal se couplerait alors avec un groupement CH₂ d'une molécule identique voisine pour former des ponts sur la surface.



2- 4- Stabilité thermique des couches fonctionnalisées par des groupements acides

Dans le but de greffer un oxyde high K, il apparaît important d'étudier la stabilité thermique des surfaces terminées par des groupements fonctionnels -COOH . Dans cette partie, nous avons étudié la stabilité d'une couche 100% acide.

Dans cette partie, nous présentons uniquement l'étude de la stabilité thermique d'une surface 100% acide placée dans la cellule sous noxal. Une étude a également été réalisée pour une surface 100% acide placée dans la cellule sous air ; la stabilité thermique de ces deux surfaces est identique. Il y a très peu de différences entre les deux études. Le pic d'oxyde Si-O-Si semble plus intense lorsque la cellule est sous air. De plus, nous constatons l'apparition d'un léger pic à 2960 cm^{-1} . Ce pic indique la présence de groupements CH_3 , attribués à des contaminations apportées par l'air. Celles-ci seraient adsorbées sur la surface et disparaîtraient en chauffant. Cette présence d'oxyde en excès et de contaminations rappelle les deux observations faites sur les couches alkyles.

2- 4- 1- Résultats

La figure 77 représente les spectres d'une surface 100% acide enregistrés après chauffage à différentes températures. La référence de ces spectres est le spectre de la surface fraîchement modifiée enregistré à 40°C , sous une pression de 10 mTorr et sous flux de noxal. La figure 78 représente les spectres de la même surface acide mais dans ce cas le spectre de référence est celui correspondant à la température précédente.

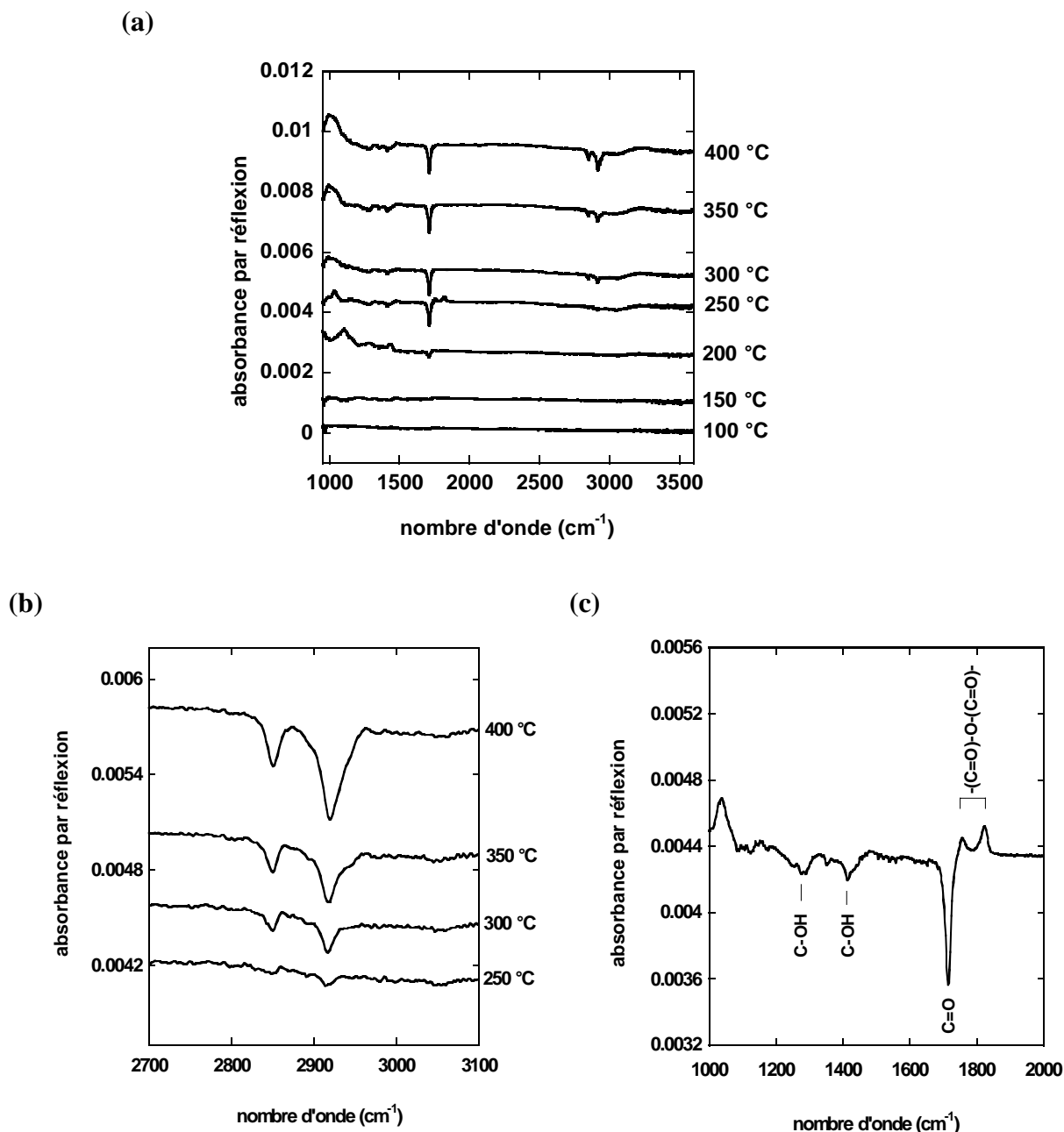


Figure 77 : (a) Spectres infrarouges d'une surface 100% acide, enregistrés en polarisation *p*, à différentes températures, (b) agrandissement des spectres, dans la région des $-CH$, à partir de 250°C, (c) agrandissement du spectre correspondant au chauffage de l'échantillon à 250°C, (a-c) : référence = surface fraîchement modifiée.

A partir de 200°C, nous observons un pic négatif à 1710 cm^{-1} , attribué à une diminution de l'absorbance du pic caractéristique des liaisons $C=O$, et l'apparition de deux pics positifs à 1760 cm^{-1} et 1820 cm^{-1} . Ceux-ci sont caractéristiques des groupements $-(C=O)-O-(C=O)-$.

En chauffant, les groupements acides -COOH se transforment en anhydrides, par perte de molécules d'eau. Entre 200°C et 250°C , l'intensité du pic C=O diminue fortement alors que l'intensité des pics caractéristiques des anhydrides augmente. Cette diminution d'intensité du pic C=O s'accompagne de la perte des pics caractéristiques des liaisons C-OH à 1284 cm^{-1} et 1415 cm^{-1} . A cette même température, on perd des groupements -OH aux environs de $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$. Ce pic est observé à des nombres d'onde assez faibles du fait des liaisons hydrogènes (le pic des OH libres se situe vers 3700 cm^{-1}). Les deux pics relatifs aux anhydrides disparaissent à partir de 250°C . A cette même température, les groupements méthylènes commencent à disparaître. La diminution de l'intensité du massif -CH est importante entre 350°C et 400°C . En revanche, entre ces mêmes températures, on ne perd plus de C=O . Si l'on compare l'intensité perdue par rapport à l'intensité des pics que l'on a sur une surface fraîchement modifiée, on voit qu'à 350°C tous les groupements acides ont disparu. Cependant, il resterait encore des groupements CH_2 sur la surface.

On retrouve sur ces spectres comme sur tous les autres la perte du pic à 2083 cm^{-1} et l'apparition d'un pic à 2250 cm^{-1} , attribués aux liaisons Si-H .

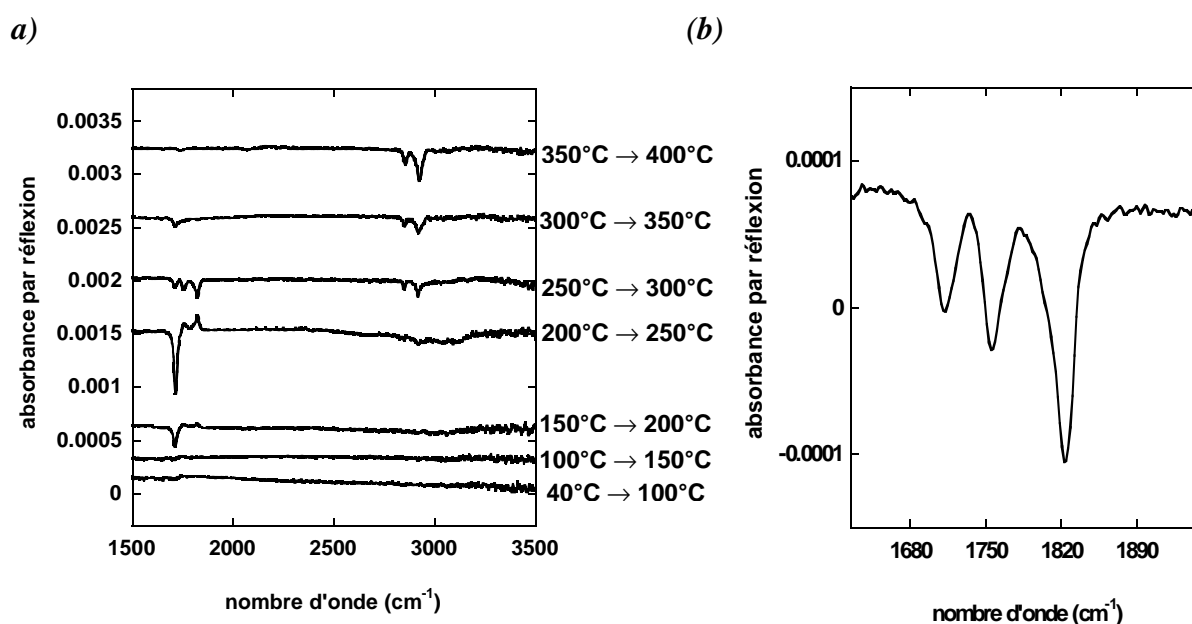


Figure 78 : (a) Spectres infrarouges, en polarisation p, d'une surface 100% acide, chauffée à différentes températures. Référence de ces spectres = spectre infrarouge de la surface correspondant à la température de chauffage précédente, (b) agrandissement du spectre à 300°C ($250^\circ\text{C} \rightarrow 300^\circ\text{C}$) : perte des acides et des anhydrides.

Le tableau 19 rassemble les résultats obtenus après dépouillement des spectres de la surface 100% acide chauffée jusqu'à 400°C. L'analyse quantitative a été effectuée en ajustant la bande ν_{CH} à l'aide de 3 pics (deux pics attribués aux vibrations symétrique et antisymétrique des groupements méthylènes et un pic correspondant à une résonance de Fermi).

	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C
100% acide	0,00	0,00	0,00	$-0,5.10^{-3}$	$-1,4.10^{-3}$	$-2,8.10^{-3}$	$-7,5.10^{-3}$

Tableau 19 : Stabilité thermique de la surface 100% acide : variation d'absorbance intégrée du pic ν_{CH_2} en fonction de la température.

Nous avons ensuite voulu comparer la perte d'absorbance entre une surface décyle préparée par voie photochimique et une surface 100% acide. La stabilité, à 350°C, de ces deux surfaces, est illustrée sur la figure 79. On voit que la perte d'absorbance des groupements CH_2 est beaucoup plus importante dans le cas de la surface décyle.

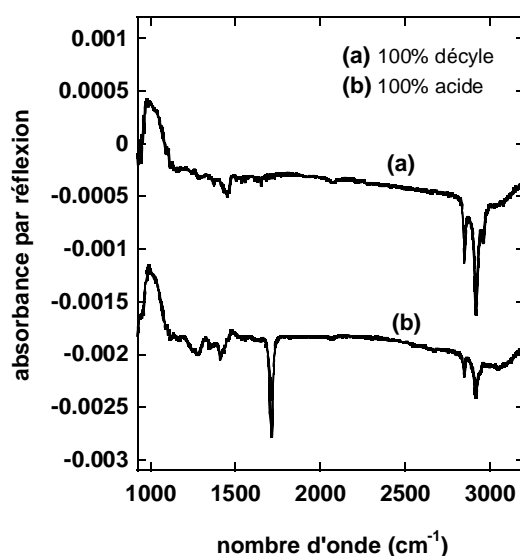


Figure 79 : Comparaison entre une surface 100% décyle, préparée par voie photochimique et une surface 100% acide, chauffées à 350°C.

A partir des valeurs du tableau 19 et des valeurs obtenues pour une surface 100% décyle préparée par voie photochimique, nous avons tracé un graphe (figure 80) permettant de comparer la stabilité thermique d'une couche acide et d'une couche décyle.

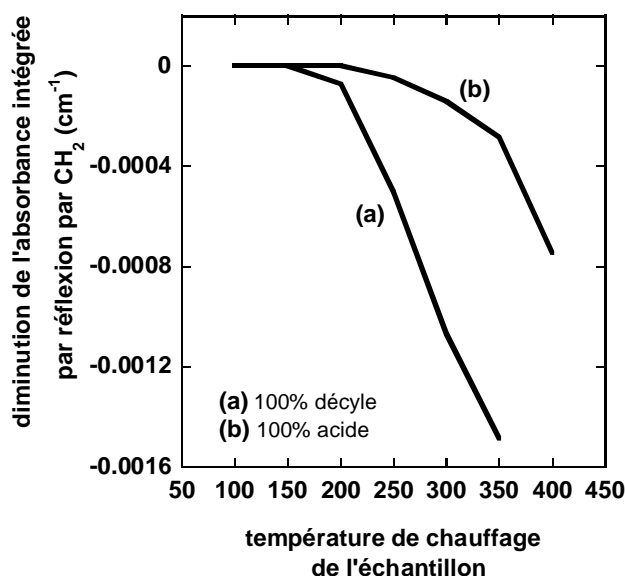


Figure 80 : Décroissance du pic $\nu_s\text{CH}_2$ pour une surface 100% acide et pour une surface décyle greffée par voie photochimique. Valeurs rapportées à un CH_2 .

Le graphe de la figure 80 montre que les groupements CH_2 résistent bien à la température. La chaîne alkyle se décompose beaucoup plus lentement lorsqu'elle est terminée par un groupement fonctionnel acide $-\text{COOH}$. En effet, à 350°C , pour une chaîne alkyle, la totalité de la monocouche est détruite alors que pour les chaînes acides seulement 25% de la chaîne carbonée est décomposée, alors qu'il n'y a plus de fonctions acides sur la surface.

2- 4- 2- Mécanisme de décomposition des couches acides

Dans un premier temps, on peut considérer que les acides se transforment en anhydrides et protègent la surface, rendant celle-ci plus stable d'un point de vue thermique. Lorsque les groupements anhydrides disparaissent, les chaînes alkyles commencent à désorber. La décomposition des anhydrides peut s'expliquer par une rupture de la liaison $\text{C}-\text{C}$ présente entre le groupement acide et les groupements CH_2 . La plus grande stabilité des couches

résultantes comparée à celles des couches décyles peut s'expliquer par un appariement des chaînes sur la surface après rupture entre la chaîne alkyle et le groupement fonctionnel. La figure 81 illustre ce mécanisme de décomposition des couches 100% acides.

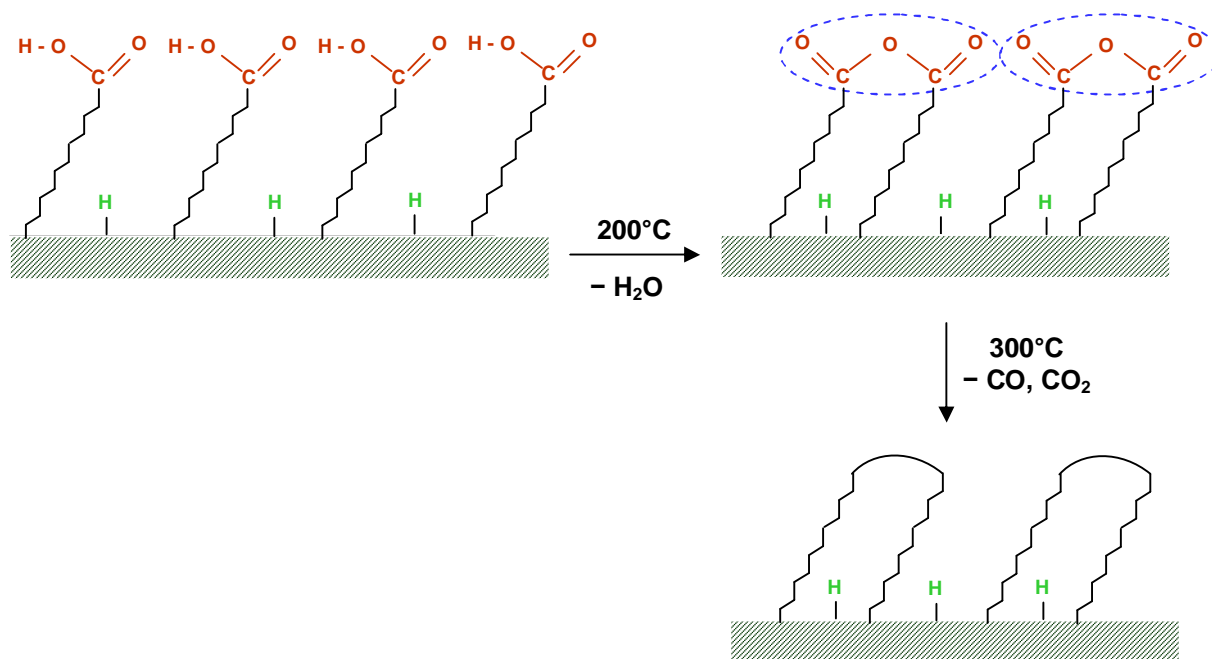


Figure 81 : Représentation schématique des chaînes sur la surface 100% acide après chauffage. A 200°C, formation des anhydrides. A 300°C, appariement des chaînes après rupture entre le groupement fonctionnel et la chaîne alkyle.

Ce mécanisme de décomposition pourrait alors expliquer les différentes pentes obtenues sur la figure 80. La pente est plus faible jusqu'à 350°C et devient plus forte entre 350°C et 400°C dans le cas de la surface acide. Ceci pourrait être expliqué par le fait qu'on perd les chaînes non appariées jusqu'à 350°C et qu'ensuite les chaînes appariées désorbent à leur tour.

La meilleure stabilité thermique du squelette carboné de la couche acide comparé à une couche décyle est probablement due à une compétition entre l'élimination et le greffage de la chaîne après rupture d'une liaison Si-C des chaînes appariées. Ceci est représenté très schématiquement sur la figure 82.

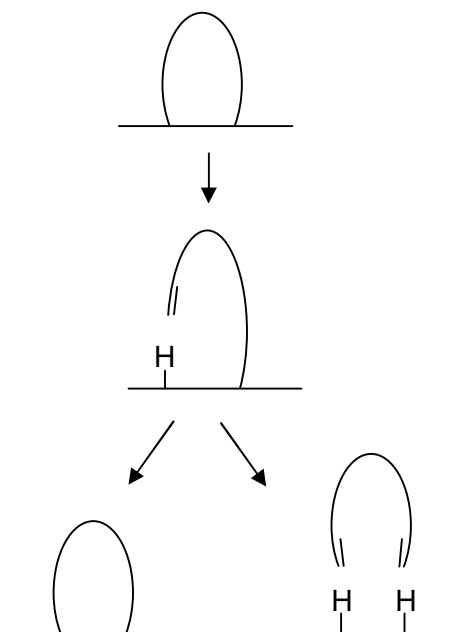


Figure 82 : Représentation schématique de la compétition élimination / greffage dans le cas d'un appariement des chaînes sur la surface après chauffage.

2- 4- 3- Caractérisations d'une surface 100% acide après chauffage

Après avoir chauffé cette surface 100% acide jusqu'à 400°C, nous l'avons imagée par AFM (figure 83).

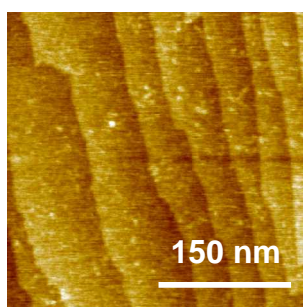


Figure 83 : Image AFM d'une surface 100% acide chauffée à 400°C.

La spectroscopie infrarouge montre qu'une monocouche d'oxyde se forme sur la surface après chauffage de l'échantillon à 400°C. Malgré la présence d'oxyde, nous observons sur

cette image AFM les marches rectilignes et parallèles. La structure de la surface initiale semble conservée, même après avoir chauffé l'échantillon jusqu'à 400°C.

3- Conclusion

L'étude de la stabilité thermique des surfaces alkyles par spectroscopie infrarouge montre que les surfaces sont stables jusqu'à 250°C. A partir de cette température, les chaînes alkyles commencent à désorber. Après avoir chauffé l'échantillon à 350°C, deux à trois monocouches d'oxyde sont présentes sur la surface. La stabilité thermique de ces couches alkyles semble donc à la limite de ce qui est nécessaire pour résister aux températures utilisées pour les dépôts par ALCVD.

La stabilité thermique des surfaces acides montre qu'à partir de 200°C les groupements acides disparaissent. Il paraît pour l'instant difficile de pouvoir déposer un oxyde high K sur ces surfaces acides. Cependant, les groupements acides se transforment en anhydrides. Nous pouvons espérer déposer un oxyde high K sur les groupements anhydrides formés. Cependant, si le dépôt d'oxyde high K nécessite des températures supérieures à celles auxquelles les anhydrides se décomposent, il faudra penser à de nouveaux groupements fonctionnels.

Les résultats de stabilité thermique des surfaces acides sont néanmoins encourageants : la stabilité thermique des couches fonctionnalisées est améliorée de façon significative par appariement des chaînes carbonées.

Conclusion

Ce travail de thèse portait sur l'élaboration de couches d'accrochage organiques pour la microélectronique. L'utilisation de couches organiques greffées sur une surface de silicium hydrogénée comme couches tampon entre un substrat de silicium et un oxyde high κ peut apporter une solution aux problèmes d'adhésion des oxydes high K sur le silicium, évitant ainsi la formation inévitable de silice à cette interface. Notre motivation était l'élaboration de couches ultra-minces, hydrophiles et stables thermiquement ($T > 300^\circ\text{C}$), tout en préservant de bonnes propriétés électroniques à l'interface silicium/couche organique.

Partant d'une surface de silicium hydrogénée Si(111)-H atomiquement plane, nous avons préparé des monocouches organiques liées de façon covalente à la surface du silicium. La réaction a lieu par hydrosilylation directe entre la surface hydrogénée et un alcène. Différentes voies conduisent au greffage de ces couches organiques sur silicium. Nous avons privilégié les méthodes thermique, photochimique et catalytique. Dans une première partie, nous avons abordé le greffage de couches alkyles. La longueur de la chaîne alkyle n'intervient pas sur la compacité des couches. En revanche, la méthode de greffage a une influence sur la compacité des couches obtenues. Dans nos conditions expérimentales, il apparaît que la modification par voie thermique conduit à des couches alkyles plus denses.

Dans le but de déposer un oxyde high K, nous avons préparé des monocouches portant un groupement acide en bout de chaîne. Ces surfaces acides sont préparées, en une seule étape, par hydrosilylation photochimique entre une surface de silicium hydrogénée et l'acide undécylénique. Nous avons tout d'abord été confrontés à des problèmes de propreté des surfaces. Les solvants habituellement utilisés pour rincer les surfaces alkyles ne permettent pas d'obtenir des surfaces propres. Les espèces physisorbées sont attribuées à des molécules d'acide undécylénique non greffées mais adhérant fortement à la surface, formant une bicouche avec l'acide greffé sur la surface; seul l'acide acétique à chaud nous a conduits à des surfaces propres, sans résidus physisorbés.

L'étude des spectres infrarouges des surfaces acides propres, sur une large gamme de nombre d'onde, montre que les couches ne sont ni oxydées ni greffées par le groupement fonctionnel. L'acide se greffe uniquement par la double liaison $\text{C}=\text{C}$, laissant intact le groupement fonctionnel. L'acide introduit en solution dans le décène, même en faible quantité, permet d'obtenir des interfaces exemptes d'oxyde.

Les couches mixtes acide/décyle sont d'autant plus compactes que l'acide est dilué dans le décène. Cependant, elles restent moins compactes qu'une couche décyle préparée par voie photochimique. L'étude de la stoechiométrie de ces couches mixtes montre que l'acide réagit environ deux fois plus rapidement que le décène. Ceci peut s'expliquer par une forte physisorption de l'acide undécylénique sur la surface de silicium hydrogénée.

Par ailleurs, ces surfaces acides possèdent de bonnes propriétés électroniques. Elles sont passivantes et possèdent une très faible densité d'états.

Nous avons ensuite entrepris une étude de la stabilité thermique des monocouches. Une cellule construite au laboratoire nous a permis d'examiner le comportement thermique in situ de ces monocouches par spectroscopie infrarouge, en géométrie ATR.

Dans un premier temps, nous avons étudié la stabilité des couches alkyles. Les résultats montrent que les couches alkyles sont stables jusqu'à 250°C, sous air ou sous atmosphère réductrice. La stabilité thermique des couches semble fortement liée à leur compacité. Les couches préparées par voie thermique ou par voie catalytique se comportent thermiquement de la même façon, alors que les surfaces préparées par voie photochimique sont moins stables. Au-delà de 250°C, la monocouche commence à se décomposer et l'oxyde croît sur la surface. Nous pouvons penser que la décomposition des couches a lieu selon une β -élimination. Il s'agirait d'une rupture de la liaison silicium-carbone, conduisant à la formation d'une liaison Si-H et d'un alcène. Dans nos conditions, les liaisons Si-H s'oxydent très rapidement, conduisant à une oxydation des liaisons arrières silicium-silicium.

Cependant, ces couches alkyles ne sont pas suffisamment stables pour pouvoir supporter les températures utilisées lors du dépôt des oxydes high K.

Pour pouvoir accrocher un oxyde high K, nous avons besoin de couches terminées par des groupements hydrophiles. Nous avons alors étudié la stabilité thermique des couches terminées acide. A partir de 200°C, les groupements acides se transforment en anhydrides. A 250°C, la majorité des groupements acides et anhydrides ont disparu. A cette même température, les groupements méthylènes commencent à disparaître. Jusqu'à 350°C, la disparition des groupements CH₂ est lente. Les couches carbonées terminées par un groupement fonctionnel s'avèrent donc plus stables que celles terminées par un groupement méthyle. La décomposition de ces couches peut s'expliquer par une rupture de la liaison carbone-carbone entre le groupement fonctionnel et la chaîne carbonée, conduisant ensuite à

un couplage entre deux chaînes carbonées, améliorant ainsi la stabilité thermique des couches greffées.

La meilleure stabilité thermique de ces couches fonctionnalisées les rend plus compatibles avec les procédés de dépôt utilisés dans l'industrie de la microélectronique (ALCVD). La prochaine étape consisterait à préparer des couches de plus faible épaisseur. Pour cela, des couches éthyles ($\text{Si-CH}_2\text{-CH}_3$) et méthyles (Si-CH_3) peuvent être préparées par voie électrochimique, par réaction entre la surface de silicium hydrogénée et un réactif de Grignard. En particulier, le mécanisme de décomposition par β -élimination n'existe plus pour les couches méthyles. Cependant, l'analyse des spectres infrarouges de telles surfaces est délicate, en raison des contaminations qui viennent s'ajouter à la monocouche.

Des chaînes acides plus courtes que celles que nous avons greffées peuvent être préparées. Les premiers tests d'accrochage de l'acide vinyle acétique ($\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-COOH}$) sont encourageants. En diminuant la longueur de la chaîne carbonée, nous pouvons espérer améliorer la stabilité thermique de ces couches. En effet, nous avons remarqué que les chaînes carbonées de la couche fluorée (2 CH_2) étaient encore plus stables thermiquement que celles de la surface acide (9 CH_2).

L'étape finale serait de déposer un oxyde high K sur les surfaces acides, pour conclure quant à la possibilité d'utiliser ces monocouches terminées acide comme couche tampon entre le silicium et l'oxyde high K.

Annexe

Calibration de la mesure infrarouge

Afin d'extraire la densité de chaînes acides ou de chaînes alkyles greffées sur nos surfaces, à partir de l'absorbance des pics $\nu\text{C}=\text{O}$ et $\nu_s\text{CH}_2$, il est nécessaire de faire une calibration en mesurant l'amplitude des raies $\nu\text{C}=\text{O}$ et $\nu_s\text{CH}_2$ dans des liquides où la concentration de groupements CH_2 est connue. Pour pouvoir déterminer le nombre de groupements méthylènes présents sur la surface, la calibration a été effectuée avec une solution de dodécane $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3]$ où la concentration de CH_2 est de $2,62 \cdot 10^{22}/\text{cm}^3$. Le nombre de groupements acides sur la surface a été déterminé à partir de la calibration réalisée avec l'acide décanoïque $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{COOH}]$, en solution dans du dodécane (1/99 en volume). Dans cette solution, la concentration de CO est de $3,09 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$.

La géométrie de nos expériences de caractérisation des couches greffées est schématisée sur la figure 84.

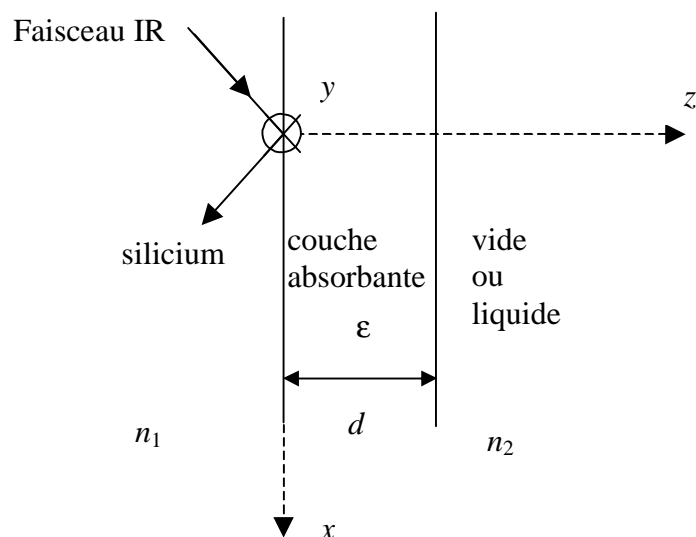


Figure 84 : Schéma d'une expérience en géométrie ATR. Le faisceau IR se propage dans un milieu d'indice de réfraction n_1 . Il est atténué par une couche absorbante de fonction diélectrique complexe ϵ et d'épaisseur d . Le milieu adjacent est supposé non absorbant et d'indice de réfraction n_2 .

La mesure permet d'obtenir l'absorption de la couche définie par la variation d'intensité réfléchie (pour une réflexion) due à la présence de la couche interfaciale. Dans l'hypothèse où l'épaisseur d de la couche absorbante de surface est bien inférieure aux autres longueurs caractéristiques du problème, on peut linéariser les expressions de la réflectivité. Alors, l'absorption de la couche en polarisation s et p est donnée par ^{95, 96} :

$$abs_s = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos \varphi} I_y(\epsilon''_y d) \quad (1)$$

$$abs_p = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos \varphi} \left[I_x(\epsilon''_x d) + I_z \frac{n_2^4}{\epsilon_z'^2 + \epsilon_z''^2} (\epsilon''_z d) \right] \quad (2)$$

ϵ' et ϵ'' désignent les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique ϵ . I_x , I_y , et I_z sont des coefficients sans dimensions qui caractérisent l'intensité du champ électrique à la surface dans les trois directions x , y , z . Ils sont donnés par ^{95, 96} :

$$I_x = \frac{4n_1^2 \cos^2 \varphi (n_1^2 \sin^2 \varphi - n_2^2)}{n_2^4 \cos^2 \varphi + n_1^4 \sin^2 \varphi - n_1^2 n_2^2} \quad (3)$$

$$I_y = \frac{4n_1^2 \cos^2 \varphi}{n_1^2 - n_2^2} \quad (4)$$

$$I_z = \frac{4n_1^4 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi}{n_2^4 \cos^2 \varphi + n_1^4 \sin^2 \varphi - n_1^2 n_2^2} \quad (5)$$

φ est l'angle d'incidence qui est égal ici à 48° , n_1 l'indice du silicium et n_2 l'indice du milieu adjacent.

Dans le cas de la polarisation s seule la composante I_y intervient. En polarisation p, les composantes pertinentes sont I_x et I_z .

Dans nos mesures réelles on cherche à calculer le nombre de CH_2/cm^2 et le nombre de CO/cm^2 , qu'on notera respectivement par N_{\parallel} et N_{\perp} . Pour caractériser l'orientation (a priori inconnue) des dipôles dynamiques par rapport à la surface, on peut définir deux populations N_{\parallel} et N_{\perp} . N_{\parallel} (respectivement N_{\perp}) est le nombre équivalent d'oscillateurs correspondant à la projection de tous les dipôles dynamiques dans le plan de la surface (respectivement sur la

normale à la surface). L'absorption infrarouge étant proportionnelle au carré du dipôle dynamique, on a : $N = N_{//} + N_{\perp}$.

Pour un milieu isotrope: $N_{\perp} = \frac{N_{//}}{2} = \frac{N}{3}$

Nous avons mesuré l'absorption infrarouge du dodécane et de l'acide décanoïque dans une géométrie de réflexion interne similaire à celle utilisée dans nos expériences. Dans ces expériences de calibration, la configuration de l'interface est plus simple que celle schématisée par la figure 1, puisqu'il n'y a pas de couche interfaciale. En revanche, le milieu adjacent est absorbant et son indice \tilde{n}_2 est complexe ($\tilde{n}_2 = n_2 - ik_2$).

La mesure de calibration permet de déterminer l'absorption du liquide, définie par la perte d'intensité réfléchie (pour une réflexion) par rapport à la réflexion totale (sans absorption). Si l'absorption est suffisamment faible ($k_2 \leq 0,1$), on peut négliger l'atténuation due à l'absorption dans la décroissance du champ électromagnétique à l'interface. Dans ce cas, l'absorption dépend de la profondeur de pénétration (δ) du champ électrique, définie par⁹⁷ :

$$\delta = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{n_1^2 \sin^2 \varphi - n_2^2}}, \text{ où } \lambda \text{ est la longueur d'onde de la raie } \nu_s\text{CH}_2 \text{ ou } \nu\text{CO}$$

$$\delta = 2,65.10^{-5} \text{ cm dans le cas de la raie } \nu_s\text{CH}_2$$

$$\text{et } \delta = 4,41.10^{-5} \text{ cm dans le cas de la raie } \nu\text{CO}$$

On note les coefficients normalisés de l'intensité du champ électrique par I_x , I_y , et I_z dans le cas de l'interface silicium/vide et par I_x^0 , I_y^0 , et I_z^0 dans le cas de l'interface silicium/dodécane. Le dodécane ayant un indice différent de celui du vide ($n_2 = 1,42$) les coefficients I_x , I_y , et I_z diffèrent de I_x^0 , I_y^0 , et I_z^0 .

L'acide décanoïque étant fortement dilué dans le dodécane, nous prenons comme indice de l'acide décanoïque celui du dodécane, c'est-à-dire 1,42. Les indices I_x^0 , I_y^0 , et I_z^0 sont donc identiques pour les deux calibrations.

Avec $n_1 = 3,42$, $n_2 = 1$ ou $1,42$, $\varphi = 48^\circ$, et en utilisant les équations (3), (4) et (5), on trouve :

$$I_x = 1,78 \quad I_x^0 = 1,73$$

$$I_y = 1,96 \quad I_y^0 = 2,16$$

$$I_z = 2,10 \quad I_z^0 = 2,52$$

Pour un milieu adjacent semi-infini, l'absorption du liquide en polarisation s et p est donnée par :

$$abs_s^0 = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos \varphi} I_y^0 2n_2 k_2 \frac{\delta}{2} \quad (6)$$

$$abs_p^0 = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos \varphi} (I_x^0 + I_z^0) 2n_2 k_2 \frac{\delta}{2} \quad (7)$$

Pour obtenir le nombre de groupements CH_2 par unité de surface, une hypothèse est nécessaire. On peut raisonnablement supposer que les coefficients d'absorption correspondant aux vibrations $\nu_s \text{CH}_2$ et νCO sont proportionnels à la concentration volumique de groupements CH_2 et de groupements CO , dans la couche greffée comme dans le liquide (dodécane ou acide décanoïque). Nous supposons que le coefficient de proportionnalité est le même dans les deux milieux (couche greffée ou liquide), soit (s'il n'y a pas de direction privilégiée dans le plan de la couche) :

$$\frac{N_{\perp}/d}{C/3} = \frac{\epsilon_z''}{\sqrt{\epsilon_z'}} \frac{1}{2k_2} \quad (8)$$

$$\frac{N_{\parallel}/2d}{C/3} = \frac{\epsilon_{x,y}''}{\sqrt{\epsilon_{x,y}'}} \frac{1}{2k_2} \quad (9)$$

On suppose par ailleurs que $\sqrt{\epsilon_z'} \approx \sqrt{\epsilon_x'} = \sqrt{\epsilon_y'} = n_2$ (où n_2 désigne ici l'indice du dodécane).

Dans le cas de la polarisation s, l'absorption de la couche s'écrit donc à partir de l'éq (1) :

$$abs_s = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos \varphi} \frac{6n_2 k_2}{C} I_y \frac{N_{\parallel}}{2} \quad (10)$$

Le rapport membre à membre des équations (10)/(6) nous donne :

$$\frac{abs_s}{abs_s^0} = \frac{I_y}{I_y^0} \frac{3}{C} \frac{N_{//}}{\delta}$$

D'où :

$$N_{//} = \frac{abs_s}{abs_s^0} \times \frac{I_y^0}{I_y} \times \frac{C}{3} \times \delta$$

Expérimentalement, au maximum du pic d'absorbance correspondant, on détermine $abs_s^0(CH_2) = 0,0675$ et $abs_s^0(CO) = 0,0036$. D'après l'équation (6) et les valeurs données plus haut de δ et de I_y^0 , on en déduit une valeur de k_2 de 0,106 dans le cas du dodécane et de $5,7 \cdot 10^{-3}$ ($\ll 1$) dans le cas de l'acide décanoïque, ce qui permet de s'assurer que l'on est bien dans le domaine de l'approximation linéaire.

Pour quantifier rigoureusement le nombre de groupements CO et CH₂ parallèles à la surface, nous avons évalué les aires des pics associés respectivement à la vibration des groupements CO et l'aire du pic associé à la vibration symétrique des groupements CH₂, en polarisation s. Nous définissons alors :

$$Abs = \int abs(v) dv$$

Expérimentalement, on détermine $Abs_s^0(CH_2) = 1,403$ et $Abs_s^0(CO) = 0,069$ (solution à 1% d'acide décanoïque). On en déduit :

$$N_{//} = 1,84 \times 10^{17} \times Abs_s \text{ pour les groupements CH}_2$$

$$\text{et } N_{//} = 6,77 \times 10^{15} \times Abs_s \text{ pour les groupements CO.}$$

L'information sur N_{\perp} est contenue dans le spectre en polarisation p. L'expression de l'absorption de la couche, en considérant l'éq (2), est donnée par :

$$abs_p = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos \Phi} \times \left(I_x \times \frac{N_{//}}{2} + \left(I_z \times \frac{1}{\epsilon_z^2} \right) N_{\perp} \right) \frac{6n_2 k_2}{C}$$

où on a tenu compte du fait que la partie imaginaire ϵ'' de la constante diélectrique de la couche est négligeable devant la partie réelle, ce qui nous permet d'écrire :

$$\epsilon_z'^2 + \epsilon_z''^2 \approx \epsilon_z'^2 = (1,42)^4 = 4,07.$$

Afin d'éliminer le terme en $\frac{N_{//}}{2}$, on peut former l'expression suivante :

$$I_y \times abs_p - I_x \times abs_s = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos \phi} \times I_y \times \left(I_z \frac{1}{\epsilon_z'^2} \right) \times N_{\perp} \frac{6n_2 k_2}{C}$$

De la même façon que précédemment, le nombre de groupements CO et CH₂ perpendiculaires à la surface a été calculés à partir des aires des pics associés respectivement à la vibration des groupements CO et à la vibration symétriques des groupements CH₂.

A partir de cela, on peut écrire :

$$\frac{I_y \times Abs_p - I_x \times Abs_s}{Abs_s^0} = \frac{I_y \times \left(I_z \times \frac{1}{\epsilon_z'^2} \right) \times N_{\perp}}{I_y^0 \times \frac{C}{3} \times \frac{\delta}{2}}$$

D'où :

$$N_{\perp} = \frac{C}{3} \times \frac{\delta}{2} \times \frac{I_y^0}{I_y} \times \frac{I_y \times Abs_p - I_x \times Abs_s}{Abs_s^0 \times \left(I_z \times \frac{1}{\epsilon_z'^2} \right)}$$

On obtient :

$$N_{\perp} = 1,79 \times 10^{17} \times (1,96 \times Abs_p - 1,78 \times Abs_s) \text{ pour les groupements CH}_2$$

et $N_{\perp} = 6,58 \times 10^{15} \times (1,96 \times Abs_p - 1,78 \times Abs_s) \text{ pour les groupements CO.}$

Pour savoir si les couches greffées sont ordonnées ou désordonnées, il est utile de considérer le rapport $\frac{2N_{\perp}}{N_{\parallel}}$.

La figure 85 représente une chaîne alkyle greffée sur une surface de silicium. On considère que les chaînes greffées sont toutes dans une configuration *all-trans*. Le plan Π est défini par le plan des atomes de carbone. Le plan P est le plan perpendiculaire au plan Π . L'intersection des plans P et Π est la droite (D) qui passe par le milieu des liaisons C-C. Les dipôles résultant de la vibration symétrique et antisymétrique des groupements CH_2 sont représentés par μ_s et μ_a , où μ_s et μ_a sont perpendiculaire à (D) :

- μ_s appartient au plan Π : il est donc perpendiculaire au plan P.
- μ_a appartient au plan P : il est donc perpendiculaire au plan Π .

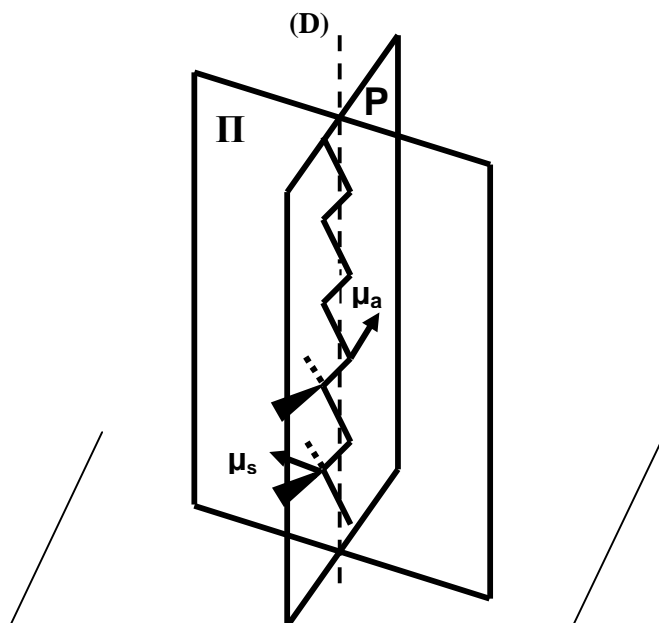


Figure 85 : Représentation des dipôles résultants des vibrations symétrique et antisymétrique des groupements CH_2 .

- Si les plans P et Π sont perpendiculaires à la surface : les dipôles résultants μ_s et μ_a sont parallèles à la surface et le rapport $\frac{2N_{\perp}}{N_{\parallel}}$ est nul dans les deux cas.

- Si le plan P est incliné: le dipôle μ_s est incliné alors que le moment μ_a reste parallèle à la surface.

Les dipôles résultant associés à la vibration antisymétrique des groupements CH_2 vibrent parallèlement à la surface. Dans ce cas, $\frac{2N_{\perp}}{N_{\parallel}} = 0$.

Si l'on considère la raie correspondant à la vibration symétrique des groupements CH_2 :

Si $0 < \frac{2N_{\perp}}{N_{\parallel}} \leq 1$: les dipôles ont tendance à vibrer parallèlement à la surface. Les chaînes sont inclinées sur la surface d'un angle variant de 0 à 35° (une inclinaison des chaînes à 35° par rapport à la normale correspond à un arrangement idéal).

Si $\frac{2N_{\perp}}{N_{\parallel}} > 1$: les dipôles ont tendance à vibrer perpendiculairement à la surface, ce qui peut correspondre, dans le cas extrême à des chaînes couchées sur la surface.

- Si le plan π est incliné: le dipôle μ_a est incliné alors que le moment μ_s reste parallèle à la surface.

Les dipôles résultants associés à la vibration symétrique des groupements CH_2 vibrent parallèlement à la surface. $\frac{2N_{\perp}}{N_{\parallel}} = 0$.

Si l'on considère la raie correspondant à la vibration antisymétrique des groupements CH_2 :

Si $0 < \frac{2N_{\perp}}{N_{\parallel}} < 1$: les dipôles ont tendance à vibrer parallèlement à la surface. Les chaînes sont inclinées sur la surface d'un angle variant de 0 à 35° (une inclinaison des chaînes à 35° par rapport à la normale correspond à un arrangement idéal).

Si $\frac{2N_{\perp}}{N_{//}} > 1$: les dipôles ont tendance à vibrer perpendiculairement à la surface, ce qui signifie que les chaînes peuvent être couchées sur la surface.

Nous avons considéré que les chaînes sont toutes dans une conformation *all-trans*. Dans la réalité, les chaînes peuvent avoir des conformations totalement désordonnées. Dans ce cas, une valeur de $\frac{2N_{\perp}}{N_{//}}$ égale à 1 peut correspondre à un désordre parfait (dipôles vibrant au hasard).

A partir de $N=N_{//}+N_{\perp}$, on peut calculer le nombre de chaînes/cm² qui est donné par :

$$\text{Nombre de chaînes/cm}^2 = N / (n-1)$$

où n est le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle greffée.

Références

- ¹ J. M. Buriak, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 1271
- ² D. D. M. Wayner, R. A. Wolkow, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2002, **2**, 23
- ³ B. R. Weinberger, G. G. Peterson, T. C. Eschrich, H. A. Krasinski, *J. Appl. Phys.*, 1986, **60**, 3232
- ⁴ N. J. Harrick, K. H. Beckmann, *Characterization of Solid Surfaces*, éd. par P. F. Kane et G. R. Larrabee (Plenum, New York, 1974), p 242-243
- ⁵ A. Tardella, J.-N. Chazalviel, *Appl. Phys. Lett.*, 1985, **47**, 334
- ⁶ E. Yablonovitch, D. L. Allara, C. C. Chang, T. Gmitter, T. B. Bright, *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **57**, 249
- ⁷ Y. J. Chabal, G. S. Highashi, K. Raghavachari, V. A. Burrows, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1989, **A 7**, 2104
- ⁸ V. A. Burrows, Y. J. Chabal, G. S. Highashi, K. Raghavachari, S. B. Christman, *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**, 998
- ⁹ Y. J. Chabal, *Surf. Sci.*, 1986, **168**, 594
- ¹⁰ H. Ubara, T. Imura, A. Hiraki, *Solid State Commun.*, 1984, **50**, 673
- ¹¹ G. W. Trucks, K. Raghavachari, G. S. Highashi, Y. J. Chabal, *Phys. Rev. Lett.*, 1990, **65**, 504
- ¹² G. S. Highashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, K. Raghavachari, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**, 656
- ¹³ P. Jakob, Y. J. Chabal, *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**, 2897
- ¹⁴ P. Jakob, Y. J. Chabal, K. Raghavachari, R. S. Becker, A. J. Becker, *Surf. Sci.*, 1992, **275**, 407
- ¹⁵ C. P. Wade, C. E. D. Chidsey, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**, 1679
- ¹⁶ H. Fukidome, M. Matsumura, *Appl. Surf. Sci.*, 1998, **130-132**, 146
- ¹⁷ P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, S. Morin, R. Boukherroub, D. D. M. Wayner, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 4591
- ¹⁸ P. Allongue, V. Kielsing, H. Gerischer, *Electrochim. Acta*, 1995, **40**, 1353
- ¹⁹ J. Flidr, Y.-C. Huang, M. A. Hines, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 6970
- ²⁰ Y.-C. Huang, J. Flidr, T. A. Newton, M. A. Hines, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **80**, 4462
- ²¹ Y.-C. Huang, J. Flidr, T. A. Newton, M. A. Hines, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 5025
- ²² J. Flidr, Y.-C. Huang, T. A. Newton, M. A. Hines, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 5542
- ²³ M. L. Munford, R. Cortès, P. Allongue, *Sensors and Materials*, 2001, **13**, 259
- ²⁴ J. Fu, H. Zhou, J. Kramar, R. Silver, S. Gonda, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**, 3014

- ²⁵ D. A. MacLaren, N. J. Curson, P. Atkinson, W. Allison, *Surf. Sci.*, 2001, **490**, 285
- ²⁶ M. R. Linford, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 12631
- ²⁷ J. M. Buriak, *Chem. Comm.*, 1999, 1051
- ²⁸ M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 3145
- ²⁹ J. E. Bateman, R. D. Eagling, D. R. Worrall, B. R. Horrocks, A. Houlton, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 2683
- ³⁰ A. B. Sieval, A. L. Demirel, J. W. M. Nissink, M. R. Linford, J. H. van der Maas, W. H. de Jeu, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *Langmuir*, 1998, **14**, 1759
- ³¹ A. B. Sieval, R. Opitz, H. P. A. Maas, M. G. Schoeman, G. Meijer, F. J. Vergeldt, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *Langmuir*, 2000, **16**, 10359
- ³² A. B. Sieval, V. Vleeming, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *Langmuir*, 1999, **15**, 8288
- ³³ J. M. Buriak, M. J. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 1339
- ³⁴ J. M. Buriak, M. P. Stewart, T. W. Geders, M. J. Allen, H. C. Choi, J. Smith, D. Raftery, L. T. Canham, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 11491
- ³⁵ J. M. Holland, M. P. Stewart, M. J. Allen, J. M. Buriak, *J. Solid State Chem.*, 1999, **147**, 251
- ³⁶ R. Boukherroub, S. Morin, F. Bensebaa, D. D. M. Wayner, *Langmuir*, 1999, **15**, 3831
- ³⁷ A. Bansal, X. Li, I. Lauerman, N. S. Lewis, S. I. Yi, W. H. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 7225
- ³⁸ A. Bansal, N. S. Lewis, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 4058
- ³⁹ J. Terry, M. R. Linford, C. Wigren, R. Cao, P. Pianetta, C. E. D. Chidsey, *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**, 213
- ⁴⁰ J. Terry, M. R. Linford, C. Wigren, R. Cao, P. Pianetta, C. E. D. Chidsey, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**, 1056
- ⁴¹ R. L. Cicero, M. R. Linford, C. E. D. Chidsey, *Langmuir*, 2000, **16**, 5688
- ⁴² J. Terry, R. Mo, C. Wigren, R. Cao, G. Mount, P. Pianetta, M. R. Linford, C. E. D. Chidsey, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1997, **133**, 94
- ⁴³ F. Effenberger, G. Götz, B. Bidlingmaier, M. Wezstein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 2462
- ⁴⁴ E. G. Robins, M. P. Stewart, J. M. Buriak, *Chem. Comm.*, 1999, 2479
- ⁴⁵ C. Gurtner, A. W. Wun, M. J. Sailor, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**, 1966
- ⁴⁶ T. Dubois, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, *Electrochem. Soc. Proc.*, 1997, **97**, 296

- ⁴⁷ F. Ozanam, C. Vieillard, M. Warntjes, T. Dubois, M. Pauly, J.-N. Chazalviel, *Can. J. Chem. Engin.*, 1998, **76**, 1020
- ⁴⁸ C. Vieillard, M. Warntjes, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, *Proc. Electrochem. Soc.*, 1996, **95**, 250
- ⁴⁹ A. Fidélis, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, *Surf. Sci.*, 2000, **444**, L7
- ⁵⁰ C. Henry de Villeneuve, J. Pinson, M. C. Bernard, P. Allongue, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 2415
- ⁵¹ P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, G. Cherouvrier, R. Cortès, M.-C. Bernard, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, **550-551**, 161
- ⁵² P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, J. Pinson, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, X. Wallart, *Electrochim. Acta*, 1998, **43**, 2791
- ⁵³ R. Boukherroub, D. D. M. Wayner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 11513
- ⁵⁴ T. Strother, W. Cai, X. Zhao, R. J. Hamers, L. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 1205
- ⁵⁵ T. Strother, R. J. Hamers, L. M. Smith, *Nucleic Acids Research*, 2000, **28** (18), 3535
- ⁵⁶ H. B. Yin, T. Brown, R. Greef, J. S. Wilkinson, T. Melvin, *Microelec. Engin.*, 2004, **73-74**, 830
- ⁵⁷ R. J. Bell, *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*, Academic, New York, 1972
- ⁵⁸ G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **56**(9), 930
- ⁵⁹ P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, J. Pinson, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 3241
- ⁶⁰ H.-Z. Yu, S. Morin, D. D. M. Wayner, P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **14**, 11157
- ⁶¹ D. A. Bruggeman, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 1935, **24**, 636
- ⁶² W. Theiβ, *Surf. Sci. Report*, 1997, **29**, 91
- ⁶³ W. J. Royea, A. Juang, N. S. Lewis, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**, 1988
- ⁶⁴ S. Kar, C. Miramond, D. Vuillaume, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**, 1288
- ⁶⁵ M. J. Schöning, H. Lüth, *Phys. Stat. Sol.*, 2001, **185**, 65
- ⁶⁶ A. B. Sieval, R. Linke, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *Adv. Mat.*, 2000, **12**, 1457
- ⁶⁷ A. B. Sieval, B. van den Hout, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *Langmuir*, 2000, **16**, 2987
- ⁶⁸ J.-N. Chazalviel, C. da Fonseca, F. Ozanam, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145**, 964
- ⁶⁹ F. Yahyaoui, Th. Dittrich, M. Aggour, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, J. Rappich, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**, B205
- ⁷⁰ R. G. Snyder, H. L. Strauss, C. A. Elliger, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 5145

- ⁷¹ M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 3559
- ⁷² R. N. Ward, D. C. Duffy, P. B. Davies, C. D. Bain, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 8536
- ⁷³ V. L. Lanza, D. B. Herrman, *J. Polym. Sci.*, 1958, 28, 622
- ⁷⁴ M. Warntjes, C. Vieillard, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**, 4138
- ⁷⁵ N. Y. Kim, P. E. Laibinis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 2297
- ⁷⁶ G. C. Cleland, B. R. Horrocks, A. Houlton, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1995, **91**, 4001
- ⁷⁷ J. E. Bateman, B. R. Horrocks, A. Houlton, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1997, **93**, 2427
- ⁷⁸ J. E. Bateman, R. D. Eagling, B. R. Horrocks, A. Houlton, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 5557
- ⁷⁹ R. Boukherroub, S. Morin, P. Sharpe, D. D. M. Wayner, P. Allongue, *Langmuir*, 2000, **16**, 7429
- ⁸⁰ T. Bitzer, T. Alkunshalie, N. V. Richardson, *Surf. Sci.*, 1996, **368**, 202
- ⁸¹ R. Voicu, R. Boukherroub, V. Bartzoka, T. Ward, J. T. C. Wojtyk, D. D. M. Wayner, *Langmuir*, 2004, **20**, 11713
- ⁸² R. Boukherroub, A. Petit, A. Loupy, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 13459
- ⁸³ R. Boukherroub, J. T. C. Wojtyk, D. D. M. Wayner, *J. ElectroChem. Soc.*, 2002, **149**, H59
- ⁸⁴ H. Asanuma, G. Lopinski, H.-Z. Yu, *Langmuir*, 2005, **21**, 5013
- ⁸⁵ Y.-J. Liu, N. M. Navasero, H.-Z. Yu, *Langmuir*, 2004, **20**, 4039
- ⁸⁶ R. Arnold, W. Azzam, A. Terfort, C. Wöll, *Langmuir*, 2002, **18**, 3980
- ⁸⁷ T. M. Willey, A. L. Vance, T. Van Buuren, C. Bostedt, A. J. Nelson, L. J. Terminello, C. S. Fadley, *Langmuir*, 2004, **20**, 2746
- ⁸⁸ T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 48
- ⁸⁹ P. Schuster in " *The hydrogen bond* ", ed. by P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy, North-Holland, Amsterdam, 1976
- ⁹⁰ M. M. Sung, G. J. Kluth, O. W. Yauw, R. Maboudian, *Langmuir*, 1997, **13**, 6164
- ⁹¹ Y. Kato, T. Ito, A. Hiraki, *Appl. Surf. Sci.*, 1989, **41-42**, 614
- ⁹² P. Gupta, A. C. Dillon, A. S. Bracker, S. M. George, *Surf. Sci.*, 1991, **245**, 360
- ⁹³ J. D. Roberts, M. C. Caserio, Basic Principles of organic chemistry, 2^{ème} éd., Benjamin, Menlo Park, California, 1977, p 77
- ⁹⁴ S. Fellah, A. Teyssot, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, J. Vigneron, A. Etcheberry, *Langmuir*, 2002, **18**, 5851

⁹⁵ Y. J. Chabal, *Surf. Sci. Rep.*, 1988, **8**, 211

⁹⁶ N. J. Harrick in "*Internal Reflection Spectroscopy*", Harrick Scientific Corporation, Ossining, New York, 1987

⁹⁷ N. J. Harrick, *J. Opt. Soc. Am.*, 1965, **55**, 851